

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.  
H01M 4/04

(11) 공개번호 특 1998-080467  
(43) 공개일자 1998년 11월 25일

|            |   |
|------------|---|
| (21) 출원번호  | 특 1998-009513                                   |
| (22) 출원일자  | 1998년 03월 19일                                   |
| (30) 우선권주장 | 97-90265 1997년 03월 24일 일본 (JP)                  |
| (71) 출원인   | 가타야마도구수교교가부시키가이샤 가타야마쓰네코                        |
| (72) 발명자   | 일본국 오사카후 오사카시 요도가와쿠 미쓰야 미나미 3-15-27<br>스기가와히로후미 |
| (74) 대리인   | 일본국 오사카후 도요나카시 도네야마 1-5-18<br>최재철, 김가중, 권동용     |

심사청구 : 없음

(54) 금속 시이트의 제조방법, 이 방법으로 제조된 금속 시이트 및 이 금속 시이트를 사용한 전지용 전극

요약

미소한 빈구멍(空孔), 관통한 빈구멍, 3차원 망상 빈구멍 등을 가진 다공성의 금속 시이트, 더욱이 빈구멍을 가지지 않은 무구상(無垢狀)의 금속 시이트를 제조한다.

금속분말(P)을 연속적으로 반송(搬送)되는 반송 벨트(2) 혹은 지지 시이트(20) 위에 산포하고, 이 금속분말이 산포된 반송 벨트 혹은 지지 시이트를 압연 롤러(15)를 통하여 소요의 압하율로 압연하여 금속분말 사이에 미소한 틈새(隙間)를 남기고, 이어서 소결로(4)를 통하여 금속분말을 결합하여 상기 틈새를 미세한 빈구멍으로 한 금속 시이트를 형성하고 있다. 압연 롤러에 직접 금속분말을 산포하여도 좋고, 또한 금속분말에 습화성 미소물(微小物)을 혼합하여 산포하여도 좋다. 그리고 압연 롤러의 압하율을 크게 하여 빈구멍을 가지지 아니한 무구상의 금속 시이트를 형성한다.

도면도

도 1

양면서

도면의 간단한 설명

- 도 1은 본 발명의 제1 실시형태의 방법을 실시하는 장치의 개략도.
- 도 2는 산포된 금속분말의 상태를 나타내는 개략 확대도.
- 도 3은 제1 실시형태의 제1 변형예를 나타내는 개략도.
- 도 4는 제1 실시형태의 제2 변형예를 나타내는 개략도.
- 도 5는 제1 실시형태의 제3 변형예를 나타내는 개략도.
- 도 6은 제1 실시형태의 제4 변형예를 나타내는 개략도.
- 도 7은 본 발명의 제2 실시형태의 방법을 실시하는 장치의 개략도.
- 도 8은 제2 실시형태의 제1 변형예를 나타내는 개략도.
- 도 9는 본 발명의 제3 실시형태의 방법을 실시하는 장치의 개략도.
- 도 10은 제3 실시형태에 의해 제조되는 금속 시이트의 평면도.
- 도 11의 (A) 내지 (D)는 각각 제3 실시형태에 사용하는 지지 시이트를 나타내는 평면도.
- 도 12의 (A) 및 (B)는 제4 실시형태의 개략도.
- 도 13은 제4 실시형태에 의해 제조되는 금속 시이트의 개략 단면도.
- 도 14의 (A), (B) 및 (C)는 제4 실시형태의 변형예의 관통구멍 형성공정을 나타내는 개략 단면도.
- 도 15는 제5 실시형태의 방법을 실시하는 장치의 개략도.
- 도 16의 (A) 및 (B)는 각각 압연 롤러의 변형예를 나타내는 개략도.
- 도 17의 (A) 및 (B)는 각각 압연 롤러의 변형예를 나타내는 개략도.

- 도 18은 제5 실시형태의 변형예를 나타내는 개략도.
- 도 19는 제6 실시형태의 변형예를 나타내는 개략도.
- 도 20은 제7 실시형태를 나타내는 개략도.
- 도 21은 제7 실시형태의 방법으로 제조된 전극의 확대 단면도.
- 도 22는 제8 실시형태를 나타내는 개략도.
- 도 23은 제8 실시형태의 방법으로 제조된 전극의 확대 단면도.
- 도 24는 제8 실시형태의 변형예에서 제조된 전극의 확대 단면도.

\* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

- 1 : 벨트 컨베이어식의 순환구동 장치
- 2 : 반송 벨트
- 3 : 금속분말 저장용 호퍼
- 4, 7, 11 : 소결로
- 5, 8, 12 : 냉각로
- 6, 9 : 압연 로울러
- 10 : 금속 시이트
- 13 : 스킨 패스 로울러
- 15 : 압연 로울러
- 20 : 지지 시이트
- 30 : 구멍 뚫린 지지 시이트
- 30a : 구멍
- 50 : 승화성 미소물
- 70A, 70B : 리이드부 부여 로울러
- 82 : 수소흡장 합금 분말과 Ni 분말의 혼합분말
- 90 : 수소흡장 합금 전극
- P : 금속분말
- C, C1, C2, C3 : 빈구멍

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전지 전극기관 등에 적절히 사용되는 금속 시이트의 제조방법, 이 방법으로 제조된 금속 시이트 및 이 금속 시이트를 사용한 전지용 전극에 관한 것으로서, 상세하게는 금속분말로부터 다공질의 시이트를 형성하고, 그 빈구멍에 활물질(活物質)이 충전(充填)되도록 한 것으로서 니켈 수소 전지, 니켈 카드뮴 전지, 리튬 1차 전지, 리튬 2차 전지, 알칼리 건전지, 연료 전지 등의 전극기관, 자동차용 배터리의 전극판 등, 각종 전지의 전극판으로서 적절히 사용되는 것이다.

종래, 이 종류의 전지 전극기관으로 사용되는 다공질의 금속 시이트로서 본 출원인은 발포체, 부작포, 메쉬 등의 단체(單體), 혹은 미를을 2종 이상 적층한 적층체에 도전처리(導電處理)를 한후, 전기도금을 하여 금속 시이트로 한 것을 여러가지 제공하고 있다(일본국 특허공개 평7-290782호 공보, 특허공개 명3-130393호 공보 등).

상기 방법으로 다공질의 금속 시이트를 제조할 경우, 전기도금의 전처리로서 중화방법, 화학도금 방법, 카본 도포 방법 등의 방법으로 도전처리를 할 필요가 있으며, 어느 것이라도 번거롭고 코스트가 높아지는 등의 문제가 있다. 그리고 발포체, 부작포, 메쉬 등에 전기도금을 한후에 탈매(脫煤), 소결하여 기재를 태워 날려버리면 열처리 되어 날라가버린 부분이 공동(空間)으로 되어 활물질을 충전할 수 없는 문제들도 있다.

상기한 문제를 고려하여, 본 출원인은 이미 금속분말로부터 다공질의 금속 시이트를 제조하는 방법을 다수 제공하고 있다(일본국 특허공개 명7-138609호, 특허공개 명7-118706호 등).

상기한 방법은 어느 것이라도 발포체, 부작포, 메쉬 등의 단체, 혹은 미들의 적층체로 된 다공성 기재의 빈구멍부(空孔部)의 내주면을 포함한 전체 표면에 금속 미립분(微粒粉)을 전착제를 사용하여 도포하여 도전성 금속층을 형성한후, 탈매, 소결하여 금속 시이트를 형성하고 있다.

### 본명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기한 금속 미립분을 사용한 종래의 다공질의 금속 시이트의 제조방법에서는 발포체, 부직포, 메쉬 등의 다공성 기재의 표면에 금속 미립분을 도포하여 제조하고 있으므로 빈구멍의 크기 및 형상은 기재의 빈구멍의 크기 및 형상에 따라 규제되며, 기재의 빈구멍보다도 미소한 빈구멍, 혹은 역으로 기재의 빈구멍보다도 큰 빈구멍, 더욱이 기재의 빈구멍과는 다른 형상의 빈구멍을 형성한다는 것은 곤란하였다.

그리고 전극판의 기재로서 요구되는 조건의 하나로서 판두께를 얇게 하여 전지 케이스속으로의 수용량을 증가시켜 전지성능을 향상시킬 것이 요구되고 있으나, 상기한, 금속 미립분을 사용한 종래의 다공질의 금속 시이트의 제조방법에서는 두께도 기재의 두께에 따라 제한되어 1mm 이하의 두께의 다공질의 금속 시이트를 제조한다는 것은 곤란하였다.

더욱이 금속 미립분과 접착제를 혼합하여, 혹은 접착제를 기재에 도포한후에 금속 미립분을 도포해 두고 있어, 어느 것이라도 접착제를 사용하므로 금속 미립분 사이에 접착제가 개재하여 탈때, 소결시에 기재와 함께 접착제가 타서 날라가 버리면 금속 미립분의 틈새(隙間)가 커지게 되는 등, 빈구멍을 제어하기가 곤란하였다. 또한 접착제를 사용하므로 공정수가 증가하는 등의 문제도 있었다.

더욱이 또한, 리튬 2차 전지의 정극(正極) 기관 및 부극(負極) 기관으로서 종래, 금속 무구박(無垢箔)이 사용되고 있으나, 전극기관의 표면 → 뒷면, 뒷면 → 표면쪽으로의 리튬 이온의 이동이 불가능하므로, 할 수 있는 한 균일하게 얇은 활물질층을 얻기 위해 기관의 한쪽면마다 활물질을 도포해야만 하였다. 그리고 기관 표면이 평활하므로 활물질이 쉽게 박리하는 문제도 있었다.

따라서 편칭(punching)상, 라스(lath)상, 메쉬상, 발포상(發泡狀), 부직포상 등의 다공질의 금속 시이트가 기관의 표면 → 뒷면, 뒷면 → 표면에 리튬 이온이 이동할 수 있음과 아울러 활물질의 두께를 표면과 뒷면의 양쪽에 아울러 제어할 수 있도록 하기 위해 리튬 2차 전지를 전극기관으로 사용되는 것이 검토되고 있으나, 종래의 다공질의 금속 시이트에서는 무구박(無垢箔) 및 빈구멍의 크기가 불균일하고 리튬 이온의 이동이 균일하게 충분히 이루어지지 않는 문제가 있었다. 이 리튬 이온의 이동을 원활하게 하기 위해서는 보다 작은 구멍이 무수히 뚫려 있는 것이 바람직하나, 종래의 다공질의 금속 시이트에서는 이 요구를 완전히 충족하는 것은 제공되어 있지 않았다.

더욱이 리튬 2차 전지의 전극 기관으로서 10 $\mu$ m~30 $\mu$ m 정도의 두께의 기관이 요구되지만, 위에서 나온 바와 같이 종래의 금속 시이트에서는 두께를 1mm 이하로 하는 것조차 곤란하고 요구되는 박(箔)과 같이 얇은 두께의 금속 시이트를 제조하는 것은 불가능하였다.

더욱이 또한, 근년, 비디오 카메라, 액정 소형 텔레비전, CD 플레이어 등의 대전류를 필요로 하는 포타블 기기가 보급되어 방전용량이 크고, 고부하 방전 특성이 우수한 전지가 점차 요구되도록 되어 왔다. 그러나 종래, 범용되고 있는 알칼리 건전지는 캔에 있어서 바깥쪽에는 정극합제(正極合劑) 필렛을, 세파레이터를 통해, 그 안쪽에 겔상 분말 아연을 채운 구조로 되어 있기 때문에 정해진 전지용량중에서 방전용량을 크게 함과 아울러 고부하 방전특성을 향상시킨다는 것은 극히 곤란하였다.

그리고 어떤 무구박이나 아연박을 편칭 가공 혹은 익스팬디드 가공 등으로 한 것으로 된 부극판과 금속 산화물로 된 정극판을 세파레이터를 통해 외전상(外電狀)으로 감아 정극판과 부극판의 전극면적을 증대시켜 방전용량을 크게함과 아울러 고부하 방전성능을 향상시키는 구조의 알칼리 건전지가 검토되고 있다. 그러나 상기 편칭 가공 아연박 혹은 익스팬디드 가공 아연박 등을 사용했을 경우, 개공(開孔)이 미치원적 이므로 개공을 50% 정도가 한도임과 아울러 구멍 뚫기 가공을 하기 위해 개공부는 잘라져 떨어져 버려 재료 손실이 극히 커지며, 또한 판두께가 얇아질수록 가공비, 재료비도 높아지고, 또한 구멍뚫기 가공시에 변형이나 결함이 발생하기 쉬워진다는 문제가 있었다. 그리고 어떤 무구박 및 상기한 종래의 다공질의 금속 시이트를 사용했을 경우에는 상기한 리튬 2차 전지의 경우와 마찬가지로의 문제가 있었다.

또한 종래, 니켈 수소 전지, 니켈 카드뮴 전지 등의 알칼리 2차 전지의 전극은 편칭 메탈, 금속 메쉬, 익스팬디드 메탈 등의 집전체(集電體)에 수소흡장 합금분말이나 수산화 니켈분말 등의 활물질에 접착제(바인더)나 카본 등의 도전제 등을 혼합한 페이스트상의 활물질 슬러리를 도착(塗着)하고 있으나, 상기 결착제(바인더)에 의해 전류의 흐름이 방해되어 전극 두께 방향의 집전성이 나빠지는 문제가 있었다.

본 발명은 상기한 문제를 해소하여 금속분말로부터 금속 시이트를 제조하는 방법을 더욱 개량하여, 두께, 빈구멍(空孔)의 크기, 형상을 임의로 제어할 수 있으며, 또한 접착제를 필요로 하지 않고 간단한 공정으로 품질이 우수한 금속 시이트를 제조하는 방법 및 이 방법에 의하여 제조된 금속 시이트를 제공하는 것을 과제로 하고 있다.

더욱이 결착제(바인더)를 첨가하지 아니한 분말로 된 활물질을 금속 시이트에 충전 가능하게 하여 집전성이 우수한 전극을 제공하는 것을 과제로 하고 있다.

### 본명의 구성 및 작용

상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 청구항 1에서, 금속분말을 연속적으로 반송(搬送)되는 반송 벨트 위에 산포(散布)하고, 이 금속 분말이 산포된 반송 벨트를 일련 롤러를 통과시켜 이 반송 벨트 위의 상기 금속분말을 소량의 압력으로 압연하여, 인접한 금속분말끼리의 접촉면적을 제어하며, 이 압연후에 소결로를 통하여 금속분말끼리의 접촉부를 용착하여 금속 시이트를 형성하고 있는 것을 특징으로 하는 금속 시이트의 제조방법을 제공하고 있다.

상기 반송 벨트는 벨트 컨베이어식의 순환구동 장치와 금속 무구 시이트, 금속 다공 시이트를 포함한 부 기재 시이트의 단체(單體) 혹은 이들 시이트의 적층체로 형성하고 있다(참고항 6). 예컨대, 상기 반송 벨트는 SUS(316S)로 되어 있고, 산포된 금속분말을 소결하여 시이트로 한 상태에서 그 표면으로부터 반출할 수 있는 것인데, 이 연속 이동되는 반송 시이트를 소결로를 통과시킴으로써 극히 양호한 품질로 연속적으로 금속분말로부터 금속 시이트를 연속적으로 형성할 수가 있다.

상기와 같이 금속분말을 반송 벨트 위에 산포하여 이 반송 벨트를 압연 로울러를 통과시켜 금속분말을 소요의 압력으로 압연하면 산포된 금속분말이 압연에 의하여 고착되어 금속 시이트로 되고, 이 상태 그대로 소결로를 통과시켜 소요의 온도에서 가열하면 고착된 부분이 용착결합하여 금속 시이트를 연속적으로 형성할 수가 있다.

상기 압연 로울러에 의한 압하력(壓下力)을 적게 하여 이 압연 로울러에 의하여 압연되는 금속분말끼리의 사이에 미세한 틈새(隙間)를 남기며, 이 미세한 틈새를 빈구멍(空孔)으로 하여 다공성 시이트로 하고 있다(청구항 3).

즉, 압연 로울러에 의한 금속분말의 압하율을 적게 하면 산포된 금속분말 사이에 미소한 빈틈을 남길 수가 있고, 이 금속분말 사이의 미세한 틈새를 무수히 가진 금속 다공성 시이트를 얻을 수가 있다. 그리고 압연 로울러에 의한 압하율을 크게 하면 구멍이 없는 무구상(無垢狀)의 금속 시이트를 연속적으로 얻을 수가 있다.

상기 구멍의 크기는 금속분말의 크기에 따른 크기로 되고, 금속 분말의 입경(粒徑)이 크면 빈구멍이 커지고 입경이 작아지면 작아지게 된다. 이 금속분말로서는  $0.1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 가 적절하게 사용된다.

사용하는 금속은 특히 한정되지 않으나 Ni, Cu, Al, Ag, Fe, Zn, In, Ti, Pb, V, Cr, Co, Sn, Au, Sb, C, Ca, Mo, P, W, Rh, Mn, B, Si, Be, Se, La, Ga, Ir, 이들 금속의 산화물 및 황화물, 이들 금속의 화합물을 포함한 단체 혹은 혼합물이 적절하게 사용된다. 즉, 전기도금에서는 사용할 수가 없는 Al, Ti, V 등도 사용할 수 있다. 또한 1종류의 금속분말, 혹은 복수종류의 금속분말을 혼합하여 사용할 수가 있다. 그리고 이들 금속분말은 상호간에 얹히지 않고 분산성이 좋은 것이 바람직하므로 외면에서 상호간에 얹히는 면부와凸부를 가지지 아니한 형상, 예컨대 구상, 주사위 형상, 4각 기둥상, 원주상 등이 바람직하다.

그리고 본 발명은 청구항 2에서 지지 시이트를 연속적으로 반송시켜 이 지지 시이트 위에 금속분말을 산포하고, 이 금속분말이 산포된 지지 시이트를 반송 벨트 위에서 이동하여 이 반송 벨트와 함께 압연 로울러를 통과시켜 이 지지 시이트 위의 상기 금속분말을 소요 압력으로 압연하여 인접한 금속분말 끼리의 접촉면적을 제어하고, 이 압연후에 소결로를 통과시켜 금속분말끼리의 접촉부를 용착하여 금속 시이트를 형성하고 있는 것을 특징으로 하는 금속 시이트의 제조방법을 제공하고 있다.

상기와 같이 지지 시이트 위에 금속분말을 산포하여 이 지지 시이트를 반송 벨트 위에 재치하여 압연 로울러를 통과시켰을 경우도 청구항 1과 마찬가지로 금속 시이트를 얻을 수가 있고, 또한 지지 시이트를 사용하면 반송 벨트 위에 금속분말을 직접 산포할 경우와 비교하여 형성된 금속 시이트를 쉽사리 벗길 수가 있다.

상기 지지 시이트로서는 무구상(無垢狀) 수지 시이트, 3차원 망상 수지 시이트, 다공성 섬유상 수지 시이트를 포함한 유기재 시이트, 금속 무구 시이트, 금속 다공 시이트를 포함한 무기재 시이트의 단체 혹은 이들 시이트의 적층체 등이 적절하게 사용된다(청구항 6).

상기 지지 시이트 및 상기 반송 벨트로서 3차원 망상 시이트, 다공성 섬유상 시이트 등으로 된 다공성 시이트를 사용하면 산포된 금속분말은 지지 시이트 및 반송 벨트의 구멍으로부터 낙하하여 구멍 부분이 관통한 빈구멍으로 된다. 이 빈구멍은 상기 금속분말 사이의 미소한 틈새로 된 빈구멍과 비교하여 크고, 제조되는 금속 시이트는 미소한 빈구멍과 비교적 큰 관통된 빈구멍을 가진 형상으로 된다. 그리고 상기 지지 시이트 및 반송 벨트의 구멍으로부터 낙하한 금속분말은 회수하여 다시 이용할 수 있다.

상기와 같이 반송 벨트 및 지지 시이트로서 다공 시이트를 사용할 경우, 이 구멍의 형상은 원형, 마름모형, 다각형, 타원형 등의 임의의 형상의 것이 사용된다(청구항 8). 이와 같이 반송 벨트 및 지지 시이트에 임의의 형상의 구멍을 형성해 두면 이 구멍의 형상에 따른 빈구멍을 가진 금속 시이트가 형성되게 되며, 원형의 경우는 형성되는 금속 시이트는 편평상으로 된다. 그리고 마름모형의 경우는 형성되는 금속 시이트는 라스(lath)상으로 된다.

그리고 가열에 의해 연소되어 날라가버리는 승화성 미소물(微小物)을 상기 금속분말과 혼합하여, 혹은 금속분말의 산포의 전에 상기 반송 벨트 혹은 지지 시이트 위에 산포하고, 이 반송 벨트위 혹은 지지 시이트 위에 산포된 승화성 미소물과 금속분말과의 혼합물을 상기 압연 로울러에 의하여 압연하고, 이 압연후에 탈매로(脫媒爐)에서 상기 승화성 미소물을 태워 날려버림으로써 이 승화성 미소물이 타서 날라간 후에 형성되는 빈구멍을 가진 다공성 시이트로 할 수도 있다(청구항 4).

상기 승화성 미소물로서 가열에 의해 분해하여 가스를 발생시키는 발포제와 같은 것을 사용했을 경우, 발생한 가스에 의해 관통구멍이 생기며, 이 관통구멍을 가진 금속 시이트를 제조할 수가 있다. 그리고 승화성 미소물의 입경의 크기에 따라 빈구멍의 크기를 제어할 수도 있다.

상기 지지 시이트를 탈매로에 설치하여 태워 날려버리고 있다(청구항 7). 즉, 상기 지지 시이트중에서 수지 시이트 등은 탈매로에서의 가열에 의해 타서 날라가 버림으로써 제거된다.

한편, 지지 시이트가 금속 시이트 등의 무기재의 시이트인 경우는 가열에 의해 제거되지 않고 소결로부터 나온 단계에서 형성된 금속 시이트와 분리할 경우와, 분리하지 않은 상태의 그대로 하류에 반송하여 일체로 권취할 경우가 있다. 이와 같이 지지 시이트를 금속 박판 등으로 형성하면 반송속도를 올려 생산성을 높일 수가 있다.

따라서 상기 지지 시이트를 탈매로에서 태워 날려버리지 않고 상기 금속분말로 형성되는 금속 시이트와 일체로 적층한 상태로 하여 적층 구조의 금속 시이트를 제조해도 좋다. 이와 같이 지지 시이트와의 적층 구조로 하면 지지 시이트를 여러가지로 선택함으로써 다양한 형태의 금속 시이트를 제조할 수가 있다.

즉, 상기 시이트로서는 무구상 금속 시이트 혹은 금속박, 다수의 작은 구멍을 형성한 금속 시이트 혹은 금속박, 금속 메쉬, 금속 스크린 또는/및 3차원 망상 발포체, 다공성 섬유상 수지, 메쉬체 혹은 이들의 적층체에 금속을 도금 혹은 증착, 금속 마립분을 도포, 혹은 금속을 용사(溶射)한 후에 탈매(脫媒), 소결하여 형성한 금속 시이트, 금속 섬유로 된 금속 시이트, 적어도 한쪽의 로울러를 패턴 로울러로 한 한쌍

의 압연 로울러에 의해 금속분말을 압연해서 된 금속 시이트의 단체 혹은 미를을 적층하여 일체화한 것으로 구성된다.

더욱이 상기한 본 발명의 방법으로 제조된 금속 시이트의 양면에 이 금속 시이트, 다수의 작은 구멍을 형성한 금속 시이트 혹은 금속 박, 금속 메쉬, 금속 스크린, 3차원 망상 금속 시이트 혹은 부직포상 금속 시이트를 적층하고, 상기 금속 시이트를 동일한 금속 시이트로써 샌드위치상으로 사이에 끼우는데, 이들 양면의 금속 시이트의 개공의 크기, 개공을 폭은/및 선경(線徑)을 달리해도 좋다.

그리고 본 발명은 청구항 9에서 금속분말을 연속적용 회전하는 한쌍의 압연 로울러의 표면에 산포하여 압연 로울러 사이를 통해 상기 금속분말을 소용의 압력으로 압연하여 인장한 금속분말 개리의 접착면적을 제어하여 금속 시이트로 하고, 이 금속 시이트를 소결로를 통해 소결하고 있는 것을 특징으로 하는 금속 시이트의 제조방법을 제공하고 있다.

즉, 반송 벨트 혹은 지지 시이트에 산포된 금속분말을 압연 로울러에서 압연하는 대신에 압연 로울러의 표면에 직접 금속분말을 산포하고, 이 압연 로울러의 회전에 의하여 접합부에서 소용 압력으로 금속분말을 압연함으로써 금속 시이트로 하고 있다. 이 방법에 의하면 상기 압연 로울러로부터 인출된 상태에서 연속한 금속 시이트로 되어 있기 때문에 이 금속 시이트를 반송 벨트 혹은 지지 시이트 위에 재치하지 않고 소결로쪽으로 이동하는 것도 가능하게 된다. 그러나 인장속도를 올려 생산성을 높이기 위해서는 압연 로울러로부터 인출된 금속 시이트를 반송 벨트 위에 이송하여 반송 벨트와 더불어 소결로를 통과시키는 것이 인장속도를 높일 수 있으므로 바람직하다.

상기 압연 로울러에 의한 압하율을 적게 하여 이 압연 로울러에 의하여 압연되는 금속분말개리의 사이에 미세한 틈새를 남기고, 이 미세한 틈새를 빈구멍으로 하여 다공성 시이트로 해도 좋다(청구항 10). 즉, 압연 로울러의 압하율을 조정함으로써 미세한 빈구멍을 다공성 시이트로 할 수 있음과 아울러 무구상의 시이트로 할 수도 있다.

상기 금속분말과 함께 승화성 미소물을 상기 압연 로울러의 표면에 산포하여 압연 로울러로써 압연하여 금속 시이트상으로 한후에 탈매·소결로를 통하여 상기 승화성 미소물을 태워 날려버리고, 이 승화성 미소물이 다시 날라가버린후에 형성되는 빈구멍을 가진 다공성 시이트로 해도 좋다(청구항 11).

상기와 같은 승화성 미소물을 금속분말과 혼합하면 승화성 미소물의 크기에 따른 비교적 큰 빈구멍을 금속분말 사이의 틈새로 된 미소한 빈구멍과 함께 가진 금속 다공성 시이트를 형성할 수가 있다.

더욱이 압연 로울러에 의하여 미소한 빈구멍을 가진 금속 다공성 시이트로 한후에 상기한 금속 다공성 시이트로 된 지지 시이트 위에 이송하여 지지 시이트와 함께 소결로를 통하여 소결하면 여러가지 형태의 금속 다공성 시이트와 적층한 일체구조의 금속 다공성 시이트를 얻을 수 있다.

상기 금속분말이 산포되는 한쌍의 압연 로울러의 적어도 한쪽의 표면에 축선(軸線)방향의 양쪽과 중앙부의 사이에 단차를 두어 단차가 있는 중앙부에 금속분말을 모아 이 금속분말을 상기 한쌍의 압연 로울러에 의하여 소용 압력으로 압압하고 있다(청구항 12).

예컨대 한쌍의 압연 로울러중에서 한쪽의 압연 로울러의 중앙부에 뒀부를 형성함과 아울러 다른쪽의 압연 로울러는 평로울러로 하고 있다. 이 경우, 상기 한쪽의 압연 로울러의 중앙 뒀부에 금속분말을 채우고, 양쪽의 뒀부에 산포된 금속분말은 흡인 등에 의해 제거하고, 상기 뒀부에 채워진 금속분말을 다른쪽의 평로울러에 의해 소용 압력으로 압연하고 있다. 혹은 한쪽의 압연 로울러의 중앙부에 뒀부를 형성함과 아울러 다른쪽의 압연 로울러의 중앙부에 상기 뒀부에 삽입하는 뒀부를 형성하고 있다. 이 경우, 상기 한쪽의 뒀부에 채워진 금속분말을 다른쪽의 압연 로울러의 뒀부에 의해 압연하고 있다.

더욱이 한쪽의 압연 로울러의 중앙부에 뒀부를 형성함과 아울러 다른쪽의 압연 로울러는 평로울러로 하여 상기 뒀부의 표면에 산포한 금속분말을 압연하고 있다. 더욱이 한쪽의 압연 로울러의 중앙부에 형성한 뒀부의 표면의 금속분말을 다른쪽의 압연 로울러의 중앙부에 형성된 뒀부에 끼워맞추어 상기 금속분말을 압연하고 있다.

이상의 어느 경우도 상기 소결로를 통과한후에 냉각로를 통과하고 있다(청구항 13). 더욱이 압연, 소결 및 냉각을 복수회 반복해도 좋다(청구항 14). 즉, 소결하여 형성한 금속 시이트는 적층가판으로 사용할 수가 있으나, 소망의 경도가 얻어지지 않을 경우는 다시 압연하여 금속분말의 결합부를 증가시키는 것이 바람직하다. 그리고 한꺼번에 큰 압력으로 압연하면 금속 시이트가 사행(蛇行)한다거나 균열이 생길 우려가 있으므로 적은 압하율로 복수회 압연을 하는 것이 바람직하다.

상기 냉각후의 금속 시이트를 상기 반송 벨트 혹은 지지 시이트로부터 분리시키고 있다(청구항 14). 그리고 지지 시이트가 금속 시이트인 경우에는 분리시키지 않고 상기한 바와 같이 제조하는 금속 시이트와 적층한 일체구조로 해도 좋다.

상기 소결에 의하여 형성되는 금속 시이트의 표면에 다시 금속분말을 산포하고 압연한후에 소결하여도 좋다(청구항 16). 이렇게 함으로써 소용의 두께까지 금속 시이트의 두께를 증가시켜 인장속도를 높일 수 있다.

더욱이 본 발명은 청구항 17에서 청구항 1 내지 청구항 16중의 어느 한 항에 기재된 방법으로 제조된 금속 시이트에 바늘을 찔러 바늘구멍을 형성하고 있는 금속 시이트의 제조방법을 제공하고 있다. 이 방법에서는 상기 연속하여 반송하는 금속 시이트를 한쌍의 바늘부착 로울러 사이를 통하여 상기 바늘구멍을 형성하는 것이 바람직하다(청구항 18).

그리고 상기 청구항 1 내지 청구항 16중의 어느 한 항에 기재된 방법으로 금속 시이트를 형성한 후 일단 코일상으로 권취하고, 그후 코일로부터 풀어내면서 금속 시이트를 반송하여 바늘로 바늘구멍을 만들어도 좋다. 코일로 권취하지 않고 연속적으로 반송하여 바늘로 바늘구멍을 만들어도 좋다.

상기 바늘 부착 로울러 대신에 바늘을 돌출한 프레스판을 반송하는 금속 시이트에 대하여 근접 미반(鄰近)시켜 바늘 구멍(즉, 바늘로 뚫은 구멍의 주위에 바늘이 형성하고 있는 구멍)을 형성해도 좋다.

이와 같이 바늘 구멍을 형성하면 활물질의 유지력을 바늘로써 증강시킬 수 있다.

더욱이 본 발명은 청구항 19에서 청구항 1 내지 청구항 18종의 어느 한 항에 기재된 방법으로 제조된 금속 시이트를 제공하고 있다.

상기 숭화성 미소물 혹은/및 반응 벨트 및 지지 시이트로서 다공 시이트를 사용하여 형성된 구멍을 가진 금속 다공체는 편형상, 망상, 허니컴상, 라스상, 격자상, 익스펜디드상, 스크린상, 레이스상으로 하고 있다(청구항 20). 즉, 숭화성 미소물, 다공 시이트의 구멍에 따라 입자의 형상의 금속 시이트를 제조할 수 있다.

상기 금속 시이트는 빈구멍이 형성되어 있지 아니한 리이드부를 일정간격을 두고 구비하고 있는 구성으로 하는 것이 바람직하다(청구항 21).

더욱이 본 발명은 청구항 22에서 청구항 19 내지 청구항 21종의 어느 한 항에 기재된 금속 시이트로 된 전지 전극용 기판을 제공하고 있다.

또한 본 발명은 청구항 23에서 상기 전지 전극용 기판의 빈구멍에 활물질을 충전하고 있음과 아울러 상기 전지 전극용 기판의 적어도 한쪽 표면에 활물질을 형성하고 있는 전지용 전극을 제공하고 있다.

상기 활물질로서는 아연, 납, 철, 카드뮴, 알루미늄, 리튬 등의 각종 금속, 수산화 니켈, 수산화 아연, 수산화 알루미늄, 수산화 철 등의 금속 수산화물, 코발트산 리튬, 니켈산 리튬, 망간산 리튬, 비나듐산 리튬 등의 리튬 복합 산화물, 이산화 망간, 이산화 납 등의 금속 산화물, 폴리아닐린, 폴리아센 등의 도전성 고분자, 수소흡장 합금, 카본, 기타, 그 종류는 특히 한정되지 않는다.

그리고 통상, 상기 활물질을 전지 전극용 기판에 충전할 때, 활물질에 카본 분말 등의 도전제나 결합제(바인더)를 첨가하여 충전(充填)하고 있으나, 본 발명에서는 활물질에 결합제를 첨가하지 않고 사용하고 있다(청구항 24).

예컨대, 니켈 수소 전지의 음극의 경우, 상기 활물질로서 수소흡장 합금을 주성분으로 한 분말을 사용하고 있다. 이 경우, 결합제(바인더)를 첨가해도 좋고 첨가하지 않아도 좋다. 이 수소흡장 합금분말을 주성분으로 하는 상기 활물질은 수소흡장 합금분말 단체, 혹은 이 수소흡장 합금분말에 천이금속을 혼합한 것으로 구성된다(청구항 26).

본 발명의 금속 시이트는 다수의 빈구멍을 가지고 있으므로 활물질, 예컨대 수소흡장 합금분말을 결합제(바인더)로서 결합없이 충전할 수 있고, 금속 시이트로부터 탈락시킴이 없이 확실하게 유지할 수 있다. 이와 같이 결합제(바인더)를 첨가하지 않음으로써 비약적으로 전극의 집전성을 높일 수가 있다. 특히, 금속 시이트에 바늘을 찔러 바늘구멍을 형성했을 경우에는 금속 시이트의 양쪽 표면은 수소흡장 합금분말을 바늘로써 유지할 수 있어 유지력이 강한 전극을 제공할 수가 있다.

상기 활물질의 표면을 부분적 혹은 전체적으로 천이금속을 피복하고 있다(청구항 27). 예컨대 니켈 수소 전지에 사용되는 수소흡장 합금 전극의 경우, 수소흡장 합금층의 표면을 Ni 분말 및/또는 Cu 분말 등으로 된 천이금속으로 피복하고 있다. 이와 같이 천이금속으로 피복하면 천이금속에 의하여 활물질층, 예컨대 수소흡장 합금층의 분말의 유지력을 증강시킬 수가 있다.

상기한 전극은 청구항 1 내지 청구항 18종의 어느 한 항에 기재된 방법에 의하여 연속적으로 형성되는 금속 시이트에 다시 그 하류쪽에 연속시켜, 혹은 일단 코일로 권취한후에 이 코일로부터 풀어내어 연속반송하여 활물질을 금속 시이트에 연속적으로 공급하고, 소요 압력으로 가압하여 상기 금속 시이트의 빈구멍에 상기 활물질을 충전함과 아울러 이 금속 시이트의 적어도 한쪽면에 상기 활물질을 소요 두께로 형성하여 제조하는 것이 바람직하다. 즉, 금속분말로부터 전지 전극용 기판이 되는 금속 시이트를 형성하는 연속공정에서 이어서 활물질의 분말을 금속 시이트에 소요 압력으로 공급함으로써 전극을 제조하면 극히 양호한 효율로 전지용 전극을 제조할 수가 있다.

더욱이 본 발명은 청구항 28에서 청구항 23 내지 청구항 27종의 어느 한 항에 기재된 전지용 전극을 구비하고 있는 전지를 제공하고 있다. 이 전지로서는 니켈 수소 전지, 니켈 카드뮴 전지, 리튬 1차 전지, 리튬 2차 전지, 알칼리 건전지, 연료전지, 자동차용 배터리 등 각종 전지를 대상으로 할 수가 있다.

이하, 본 발명을 도면에 나온 실시형태에 따라 상세히 설명한다.

도 1은 제1실시형태를 나타내며, 벨트 컨베이어식의 순환구동 장치(1)의 엔들리스상 반응 벨트(2)의 상류쪽의 윗쪽에 금속분말(P)의 저장 호퍼(3)를 설치함과 아울러 중류 영역에 일단, 로울러(15)를 배치하여 반응 벨트(2)를 상하 한쌍의 로울러(15A, 15B)의 사이를 통과하도록 하고, 더욱이 하류쪽에 소결로(4) 및 냉각로(5)를 배치하여 상기 반응 벨트(2)가 소결로(4) 및 냉각로(5) 속을 통과하도록 하고 있다.

상기 반응 벨트(2)는 SUS(310S)재로서 가요성(可撓性)을 가진다. 상기 저장 호퍼(3)의 아래쪽의 토출구(3a)에는 제량제분기(도면에 나타내지 않았음)를 설치하고, 소요의 밀도 및 소요의 두께로 금속분말(P)을 반응 벨트(2)의 윗면에 산포하고 있다. 이들 금속분말(P)로서는 0.1 $\mu$ m~100 $\mu$ m의 구상, 플레이크상, 소파이크상 등의 적당한 형상을 한 것이 적절히 사용된다.

상기와 같이 반응 벨트(2) 위에 산포된 금속분말(P)은 압착되지 아니한 상태이므로 도 2에 나온 바와 같이 인접한 금속분말끼리는 전계면이 접촉해 있지 않고 부분적인 접촉 혹은 선접촉이 된 상태. 인접한 금속분말(P)의 사이에는 빈구멍(틈새)(C)이 존재한다.

이 상태에서 반응 벨트(2)와 함께 일단, 로울러(15)의 상하 한쌍의 로울러(15A, 15B)의 사이를 통과하여 금속분말(P)을 압연함으로써 금속분말끼리가 고착하여 시이트상으로 된다. 이때, 압하율을 조정함으로써 상기 인접한 금속분말끼리의 접촉면적을 제어하여, 금속분말 사이의 틈새를 조정한다. 즉, 큰 압하율을 부여하면 틈새가 없는 무구상으로 되고 압하율을 적게 하면 미세한 빈구멍을 비교적 많이 가진 다공성의 금속 시이트로 되며, 또한 동시에 이 금속 시이트의 두께도 소요의 두께로 조정된다.

상기와 같이 일단, 로울러(15)를 통과시킴으로써 반응 벨트(2)의 상면에 배치된 금속 시이트상으로 되고,

이어서 이 금속 시이트를 반송 벨트(2)와 함께 소결로(4)에 삽입하여 소요 온도로 가열하여 소결한다. 이 소결에 의하여 상기 금속분말(P)끼리의 고착부분이 용착하여 결합해서 금속 시이트(10)로 된다. 또한 압연시에 금속분말 끼리의 틈새로 된 빈구멍이 잔존해 있을 경우에는 소결에 의하여 결합한 금속분말(P)의 사이에 빈구멍(C)이 존재하며 미세한 다공구조를 형성하여 금속 시이트(10)가 연속적으로 형성된다. 이와 같이 소결로(4)에서 소결하여 금속 시이트(10)로 한후 냉각로(5)를 통하여 소요 온도에서 냉각한다.

상기한 냉각로(5)를 통과한후에 반송 벨트(2)의 표면으로부터 금속 시이트(10)를 벗겨내어 분리하고 스킨 패스 로울러(13)를 통하여 조립압연을 한 다음, 코일(14)로 하여 권취하고 있다.

#### [실험예 1]

도 1에 나온 장치를 사용하여 금속 시이트(10)를 제조하였다. 즉, 반송 벨트(2) 위에 저장 호퍼(3)로부터 평균직경 15~60 $\mu$ m의 전해(電解) Cu 분말을 산포하고 압연 로울러(15)에 의하여 압축하중 4톤으로 압연하여 금속 시이트상으로 하였다. 이어서 소결로(4) 속에서 비산화 분위기중에서 950°C에서 30초간 소결한 다음, 냉각로(5)에서 50°C까지 냉각시킨후 냉각로(5)로부터 나온 단계에서 형성된 금속 시이트(10)를 반송 벨트(2)로부터 박리하였다. 그후, 스킨 패스 로울러(13)를 통하여 하중 6톤을 부하하였다. 수득한 Cu 분말로 된 금속 시이트(10)는 판두께가 14 $\mu$ m, 빈구멍율(空孔率)이 7.7%, 중량 115g/m<sup>2</sup>, 장력이 1.98kgf/20mm이었다.

도 3은 제1실시형태의 제1변형예를 나타내며, 반송 벨트(2) 위에서 압연 로울러(15)에 의하여 압연하여 금속 시이트상으로 한후 반송 벨트(2)로부터 벗겨내어 분리하고, 그후, 금속 시이트상으로 된 것만을 소결로(4) 및 냉각로(5)를 통과하고 있다. 즉, 압연 로울러(15)에 의하여 압연하여 금속 시이트상으로 한후 반송 벨트(2)에 의하여 지지하여 반송하지 않더라도 금속 시이트상의 단체만으로도 인정하여 반송할 수 있으므로 소결로(4) 및 냉각로(5)에 반송 벨트(2)에 의하여 지지한 상태로 통과시킬 필요는 없다.

도 4는 제1실시형태의 제2변형예를 나타내며, 반송 벨트(2)를 순환시키는 한쪽의 구동 로울러(16)를 압연 로울러(15)의 한쪽의 로울러로서 사용하고 있고, 이 구동 로울러(16)와 대향하여 로울러(15A)를 배치하고 있다. 이 변형예에서는 반송 벨트(2)의 뒷면에서 호퍼(3)로부터 산포된 금속분말(P)은 반송 벨트(2)에 의해 압연 로울러(15)의 로울러(16)와 (15A)와의 사이에 반송되어 여기서 소요 압력으로 압연된다. 이 압연에서 금속 시이트상으로 되어 압연 로울러(15)로부터 아래쪽으로 인출된다. 이 아래쪽 위치에는 수평방향으로 순환구동 장치(1)의 반송 벨트(2')를 배치하고, 또한 이 반송 벨트(2')가 통과하는 소결로(4) 및 냉각로(5)를 설치하고 있다.

따라서 압연 로울러(15)로부터 인출되는 금속 시이트상의 것이 아래쪽의 반송 벨트(2') 위에 옮겨져서 반송 벨트(2')와 함께 소결로(4)를 통하여 소결되어 금속 시이트(10)로 되고, 이어서 냉각로(5)를 통해 냉각된다. 그후, 반송 벨트(2')로부터 분리하여 스킨 패스 로울러(13)를 통과하고, 최후로 코일(14)로서 금속 시이트(10)를 권취하고 있다.

더욱이 도 5는 제1실시형태의 제3변형예이며, 순환구동 반송장치(1)의 반송 벨트(2)의 하류에 금속 시이트(10)의 반송경로를 따라 다시 제2의 압연 로울러(6), 제2의 소결로(7), 냉각로(8)를 배치하고, 다시 그 하류에 제3의 압연 로울러(9), 제3의 소결로(11), 냉각로(12)를 배치하며, 그 하류에 스킨 패스 로울러(13)를 배치하고 있다. 이와 같이 압연, 소결, 냉각을 복수회 반복하면 강도가 높은 금속 시이트를 얻을 수 있다. 그리고 압연할 때에는 한꺼번에 큰 압하(壓下)를 가하면 금속 시이트(10)에 손상 및 절단, 사행(蛇行)이 발생할 우려가 있으므로 제4변형에 나온 바와 같이 복수회로 나누어 실시하는 것이 바람직하다. 그러나 이 복수회의 압연시에 있어서도 제조하는 금속 시이트를 다공성 시이트로 할 경우에는 복수회의 압연에 의해서도 금속분말 사이에 미세한 빈구멍이 유지되도록 압하율을 조절하고 있다.

도 6은 제1실시형태의 제4변형예를 나타내는데, 벨트 컨베이어식의 순환구동 장치(1)를 길게 설정하고, 이 반송 벨트(2) 위에서 제1호퍼(3A)로부터 금속분말(P)을 산포한 후, 제1압연 로울러(15)에서 압연한 다음, 제1소결로(4A), 제1냉각로(5A)를 통해 금속 시이트를 형성하고, 다시 이 금속 시이트 위에 제2호퍼(3B)로부터 금속분말(P)을 산포하여 제2압연 로울러(15B), 제2소결로(4B)에서 소결하고 제2냉각로(5B)에서 냉각하고 있다. 이와 같이 금속분말(P)의 산포와 압연, 소결, 냉각을 복수회 반복함으로써 두께가 두꺼운 금속 시이트(10)를 제조할 수가 있다.

이와 같이 반송 벨트(2) 위에서 금속분말(P)의 산포와 압연, 소결, 냉각을 복수회 반복한후, 반송 벨트(2)로부터 박리하여 제1실시형태와 마찬가지로 압연 로울러(6)를 통과시키고, 그후, 다시 소결로(7), 냉각로(8)를 통과시켜 강도를 높인후에 스킨 패스 로울러(13)를 통과시킨 다음 코일(14)로서 권취하고 있다.

도 7은 본 발명의 제2실시형태를 나타낸다. 이 제2실시형태에서는 금속분말(P)을 순환구동 장치(1)의 반송 벨트(2)에 직접 산포하는 것은 아니고, 유기 수지계 시이트로 된 지지 시이트(20)를 사용하고, 이 지지 시이트(20)를 코일(21)로부터 연속적으로 풀려내어 안내 로울러(22)로써 안내하여 미송하고, 하류측에서 순환구동 장치(1)의 반송 벨트(2)의 뒷면에 도입하고 있다. 이 순환구동 장치(1)에 도입하기까지의 영역에서 지지 시이트(20)의 위쪽에서 호퍼(3)로부터 금속분말(P)을 산포하고 있다.

금속분말(P)이 산포된 지지 시이트(20)는 이 지지 시이트(20)를 사이에 끼도록 배치한 압연 로울러(15)에 의하여 압연한후 순환구동 장치(1)의 반송 벨트(2)의 뒷면에 올려져 이동하는 상태에서 반송 벨트(2)와 함께 탈매로(23), 소결로(4), 냉각로(5)를 순차 통과한다. 상기 압연 로울러(15)에 의하여 소요의 압력으로 금속분말(P)을 압연하여 일정한 금속분말(P) 사이에 미세한 빈구멍을 남겨두고, 이어서 탈매로(23)를 통하여 상기 지지 시이트(20)를 태워 날려버린 다음, 소결로(4)에서 금속분말(P)을 소결하여 금속 시이트(10)로 하고, 이어서 냉각로(5)에서 냉각하고 있다. 이 냉각로(5)를 나온 단계에서 반송 벨트(2)로부터 박리하여 금속 시이트(10)를 스킨 패스 로울러(13)를 통해 코일(14)로서 권취하고 있다.

도 8은 제2실시형태의 제1변형예를 나타내는데, 지지 시이트로서 소결로에서의 가열에 의해 제거되지 않는 무기질의 무기상(無機狀)의 지지 시이트(20')를 사용하고 있다. 이 무기질의 지지 시이트(20')를 사용할 경우, 순환구동 장치(1)의 반송 벨트(2)로부터 박리하는 단계에서, 더욱이 지지 시이트(20')와 금속

시이트(10)를 분리하여 금속 시이트(10)만을 다시 얇은 롤러(6), 제2의 소결로(7), 냉각로(8)를 통과한 후 스킨 패스 롤러(13)를 통해 권취하고 있다.

그리고 가열에 의하여 제거되지 않는 무기질의 지지 시이트를 사용했을 경우, 금속분말이 금속 시이트(10)로서 형성된 후에 지지 시이트와 분리하여 분리시키지 않고, 지지 시이트와 더불어 연속하여 이동하고, 금속 시이트(10)와 지지 시이트를 일체로 하여 코일(14)로서 권취하여도 된다. 이 경우, 무기질로 된 지지 시이트를 얇은 무구상의 금속 시이트로 하여 두면 이 무구상의 금속 시이트의 표면에 다공상의 금속 시이트가 적층된 구조의 금속 시이트가 얻어진다.

상기 도 8의 변형예에서는 지지 시이트(20')로서 무구상의 금속 시이트를 사용하고 있으나, 편형 메탈 등의 구멍 뚫린 금속 시이트, 혹은 3차원 망상, 다공성 섬유상의 다공성 금속 시이트와, 더욱이 도 10에서 제조된 다공상의 금속 시이트를 지지 시이트로서 사용하여 일체화한 적층구조의 금속 다공성 시이트를 얻을 수도 있다.

도 9는 제3 실시형태를 나타내는데, 상기 제2 실시형태와의 상위점은 지지 시이트로서 가열에 의해 연소되어 날려버릴 수 있는 구멍이 뚫린 지지 시이트(30)를 사용하고 있는 점이며, 공정은 제2 실시형태와 마찬가지로 동일 부호를 붙여 설명을 생략한다.

즉, 도 11(A)에 나온 바와 같이 편형상으로 원형 구멍(30a)이 중첩으로 동일한 피치로 형성된 수지제 시이트를 지지 시이트(30)로서 사용하고 있다. 따라서 이 지지 시이트(30)에 대하여 호퍼(3)로부터 금속분말(P)을 산포하면 상기 원형 구멍(30a)이 존재하는 부분은 금속분말(P)이 원형구멍(30a)을 통해 낙하하게 되어 지지 시이트(30)의 뒷면에 소요의 피치로 구멍 뚫린 상태에서 금속분말(P)이 쌓이게 된다.

상기 원형 구멍(30a)을 통해 낙하한 금속분말(P)은 호퍼(3)와 서로 마주 보는 위치에 금속분말 수용기(31)를 설치하여 이 금속분말 수용기(31)에 저장하여 다시 이용하도록 하고 있다.

상기와 같이 구멍 뚫린 지지 시이트(30) 위에 산포된 금속분말(P)을 압연 롤러(15)에 의하여 소요의 압력으로 압연한후 순환구동 장치(1)의 반송 벨트(2) 위에 옮겨 올려서 지지 시이트(30)와 더불어 탈매로(23)에 반입하여 소요의 온도에서 가열하여 지지 시이트(30)를 태워 날려 보낸다. 이어서 소결로(4)에 반입하여 소요의 온도에서 가열하여 소결하고 있다.

그후, 제2 실시태양과 마찬가지로 소결로(4), 냉각로(5)를 통과시킨 후, 반송 벨트(2)와 분리하여 스킨 패스 롤러(13)를 통하여 코일(14)로서 권취하고 있다.

상기 제3 실시형태에서는 제1 실시형태 및 제2 실시형태와 마찬가지로 원형구멍(30a)이 형성되어 있지 않은 부분에서는 압연 롤러(15)에 의한 압하를 제외함으로써 산포된 금속분말 꺾리의 접촉면이 결합되어 미세한 다공구조로 되어 있음과 아울러 원형구멍(30a)에 노출된 부분에는 비교적 큰 관통구멍으로 된 빈구멍이 형성된다. 즉, 도 10에 나온 바와 같이 금속분말 꺾리의 틈새로 된 미세한 빈구멍(C1)과 원형구멍(30c)에 노출되는 큰 관통구멍으로 된 빈구멍(C2)의 두 종류의 빈구멍을 가진 금속 시이트(10')를 연속적으로 제조할 수 있다.

제3 실시형태에서는 지지 시이트(30)로서 도 11(A)에 나온 원형구멍을 형성한 지지 시이트를 사용하고 있으므로 형성되는 다공상의 금속 시이트의 관통된 큰 빈구멍(C2)은 원형구멍으로 되어 있다. 도 11(B)에 나온 4각형의 구멍이 뚫린 지지 시이트(30), 도 11(C)에 나온 다각형의 구멍이 뚫린 지지 시이트(30), 도 11(D)에 나온 마름모형의 구멍이 뚫린 지지 시이트(30)를 사용하면 각각 대응한 형상의 관통된 큰 빈구멍(C2)을 형성한 금속 다공성 시이트로 된 금속 시이트를 제조할 수 있다.

도 12 및 도 13은 제4 실시형태를 나타내는데, 금속분말(P)에 승화성 미소물(50)을 혼합하고, 제1 실시태양과 마찬가지로 장치의 경우는 벨트 컨베이어식의 순환구동 장치(1)의 반송 벨트(2) 위에 산포하고, 이 금속분말(P)과 승화성 미소물(50)과의 혼합물을 압연 롤러(15)를 통하여 소요의 압하를 압연한후, 탈매로를 통하여 승화성 미소물(50)을 태워 날려버린 후에 비교적 큰 빈구멍을 형성하고 있다.

상기 승화성 미소물로서는 예컨대, 가열에 의해 타서 날라가버리는 수지제의 구성제(소위 비아드상의 것), 입방체, 직방체, 혹은 초미립분 등이 사용된다.

구체적으로는 도 12(A)에 나온 바와 같이 금속분말(P)을 저장한 호퍼(3)와 상기 승화성 미소물(50)을 저장한 호퍼(51)를 혼합 호퍼(52)의 뒷쪽에 설치하고, 이 혼합 호퍼(52)를 제1 실시태양의 호퍼(3)와 마찬가지로 순환구동 장치(1)의 반송 벨트(2)의 뒷쪽에 배치하고 있다. 상기 혼합 호퍼(52)의 내부에는 금속분말(P)과 승화성 미소물(50)을 혼합하기 위한 교반기(53)를 설치하여 거의 균일하게 되도록 혼합하고 있다.

이와 같이 금속분말(P)과 승화성 미소물(50)을 혼합하여 순환구동 장치(1)의 반송 벨트(2)의 뒷면에 산포한후, 압연 롤러(15)를 통해 소요의 압하를 압연한후 탈매로(23), 소결로(4)에 반입하여 가열하면 승화성 미소물(50)이 승화하여 도 13에 나온 바와 같이 승화성 미소물(50)이 존재한 부분의 빈구멍(C3)으로 된다. 즉, 입입한 금속분말(P)의 사이의 미세한 빈구멍(C1)과 승화성 미소물(50)이 존재하고 있었던 부분에 형성되는 비교적 큰 빈구멍(C3)이 존재한 금속 시이트(10')를 형성하고 있다. 이 빈구멍(C3)은 관통구멍에 한하지 않고 두께방향으로 편평하게 존재하는 빈구멍으로 된다.

상기 승화성 미소물(50)의 크기를 변화시킴으로써 임의의 크기의 빈구멍(C3)을 형성할 수 있고, 또한 크기 및 형상이 서로 다른 승화성 미소물(50)을 혼합하면 임의의 크기 및 형상의 빈구멍(C3)을 용이하게 형성할 수가 있다.

상기와 같이 탈매 소결후에 냉각한 다음 상기 실시형태와 마찬가지로 압연하고 소결, 냉각을 반복하는 것이 바람직하다는 것은 물론이다.

그리고 도 12(B)에 나온 바와 같이 반송 벨트(2) 위에 상류쪽에 승화성 미소물(50)을 저장한 호퍼(51), 하류쪽에 금속분말(P)을 저장한 호퍼(3)를 병설하고, 승화성 미소물(50)을 반송 벨트(2) 위에 산포한후 금속분말(P)을 산포하여도 된다. 이 경우, 승화성 미소물(50)의 틈새에 금속분말(P)이 산포하므로 미세

혼합했을 경우와 마찬가지로 된다.

더욱이 상기 승화성 미소물(50)로서 예컨대, 가열에 의해 분해하여 가스를 발생하는 발포제와 같은 것을 사용했을 경우, 발생한 가스에 의하여 관통구멍이 얻어진다. 즉, 도 14(A)에 나온 바와 같이 비교적 큰 승화성 미소물(50)을 혼합해 두면 가열에 의하여 가스가 발생하여[도 14(B)], 승화성 미소물(50)이 존재 한 부분이 상하 양면으로 연통하여 관통구멍(C4)으로 된다[도 14(C)]. 따라서 비교적 큰 관통구멍으로 된 빈구멍과 미세한 빈구멍을 가진 금속 시이트가 얻어진다.

도 15는 본 발명의 제5 실시형태를 나타내는데, 압연 로울러(150)에 금속분말(P)을 호퍼(3)로부터 직접적으로 산포하여 이 압연 로울러(150)의 한쌍의 로울러(150A)와 (150B)와의 회전에 의해 최소 틈새(間隙) 부분(X)에서 로울러 표면에 산포된 금속분말(P)을 소요의 압하율로 압연하며, 상기 제1~제4 실시형태와 마찬가지로 금속분말(P) 사이에 미세한 틈새를 형성하여 이 틈새를 빈구멍으로 하고 있다.

즉, 제5 실시형태에서는 한쌍의 로울러(150A)와 (150B)로 된 압연 로울러(150)를 순환구동 장치(1)의 반송 벨트(2)를 사이에 끼도록 배치하고 있는 것은 아니고, 순환구동 장치(1)의 외측에 압연 로울러(150)를 배치하고 이 압연 로울러(150)의 외측에 호퍼(3)를 배치하여 이 호퍼(3)로부터 한쪽 로울러(150A)의 외면에 금속분말(P)을 연속적으로 산포하고 있다.

상기 압연 로울러(3)의 아래쪽에 순환구동 장치(1)를 배치하고, 압연 로울러(150)로부터 인출되어 금속 시이트(10')를 순환구동 장치(1)의 반송 벨트(2) 위에 옮겨 이 반송 벨트(2)와 함께 소결로(4) 및 냉각로(5)를 통과시키고, 그후, 반송 벨트(2)와 분리하여 스킨 패스 로울러(13)를 통과시킨후 코일(14)로서 권취하고 있다.

이와 같이 압연 로울러(150)의 표면에 금속분말(P)을 직접적으로 산포하여도 이 압연 로울러(150)의 로울러(150A)와 (150B)에 의해 금속분말(P)이 압연되어 금속 시이트(10')로 되어 압연 로울러(150)로부터 인출되므로 반송 벨트 혹은 지지 시이트가 없더라도 미송할 수가 있다.

상기 도 15에 나온 제5 실시형태에서는 압연 로울러(150)의 한쌍의 로울러는 어느 것이라도 표면이 평활한 평로울러를 사용하고 있으나, 도 16의 (A), (B) 및 도 17의 (A), (B)에 나온 바와 같이 금속분말(P)이 산포되는 한쌍의 압연 로울러중의 적어도 한쪽의 표면에 축선방향의 양쪽과 중앙부 사이에 단차(段差)를 두어 이 단차가 있는 중앙부에 금속분말을 모아 이 금속분말을 상기 한쌍의 로울러에 의해 소요 압력으로 압입하는 구성으로 해도 좋다.

즉, 도 16(A)에 나온 압연 로울러(150)에서는 한쌍의 압연 로울러중 한쪽의 압연 로울러(150A)의 중앙부에 뒹부(150a)를 형성함과 아울러 다른쪽의 압연 로울러(150B)는 평로울러로 하고 있다. 이 경우, 상기 로울러(150A)의 중앙 뒹부(150a)에 금속분말(P)이 채워지며 양쪽의 뒹부(150b)에 산포된 금속분말(P)을 옮긴 등에 의해 제거하고 있다. 뒹부(150a)에 채워진 금속분말(P)은 다른쪽의 평로울러(150B)와의 접합부 위에서 소요 압력으로 압연된다. 이 구성으로 하면 뒹부(150a)의 깊이 및 금속분말(P)의 산포량을 제어함으로써 압연 로울러(150)에 의한 압하율을 용이하게 제어할 수 있다. 더욱이 압연되어 형성되는 금속 시이트의 폭을 용이하게 제어할 수 있다.

그리고 도 16(B)에 나온 압연 로울러(150)에서는 한쪽의 압연 로울러(150A)의 중앙부에 뒹부(150a)를 형성함과 아울러 다른쪽의 압연 로울러(150B)의 중앙부에 상기 뒹부에 삽입하는 뒹부(150c)를 형성하고 있다. 이 경우, 상기 뒹부(150a)에 채워진 금속분말(P)이 다른쪽의 로울러의 뒹부(150c)에 의해 압연된다. 이 경우도 뒹부(150a)와 뒹부(150c)와의 끼워 맞춤에 의해 금속분말의 압하율을 용이하게 제어할 수 있음과 동시에 압연에 의해 형성되는 금속 시이트의 폭을 용이하게 제어할 수 있다.

그리고 도 17(A)에 나온 압연 로울러(150)에서는 한쪽의 압연 로울러(150A)의 중앙부에 뒹부(150d)를 형성함과 아울러 다른쪽의 압연 로울러(150B)는 평로울러로 하고, 상기 뒹부(150d)의 표면에 산포한 금속분말(P)을 다른쪽의 평로울러(150B)에 의해 압연하고 있다. 이 구성으로 하면 압연 로울러(150A)의 표면에 금속분말(P)을 산포했을 때 뒹부(150d)의 양쪽의 아래쪽 단부(150e)에는 금속분말(P)이 낙하하므로 이 금속분말(P)을 옮긴 제거 하지 않아도 좋으며 뒹부(150d)의 표면의 금속분말(P)만을 압연할 수 있다.

도 17(B)에 나온 압연 로울러(150)에서는 한쪽의 압연 로울러(150A)의 중앙부에 형성한 뒹부(150d)의 표면의 금속분말을 다른쪽의 압연 로울러(150B)의 중앙부에 형성한 뒹부(150f)에 끼워 맞추어 상기 금속분말을 압연하고 있다.

도 18은 제5 실시형태의 변형예를 나타내는데, 금속분말(P)과 상기 승화성 미소물(50)을 호퍼(52)에 투입하여 교반기(53)로 교반한후 호퍼(52)로부터 압연 로울러(150)에 직접 산포하고 있다. 이 경우, 승화성 미소물(50)을 함유한 상태에서 압연 로울러(150)에 의하여 금속 시이트상으로 되며, 그후 아래쪽에 배치한 순환구동 장치(1)의 반송 벨트(2) 위에서 미송하여 탈매로(23)내에서 대기 분위기중에서 500℃에서 탈매하여 승화성 미소물을 제거하였다. 그후, 소결로(4)내에서 비산화 분위기중에서 950℃에서 30초 동안 소결하였다. 이어시 냉각로(5)에서 냉각한 후 반송 벨트(2)로부터 분리하여 스킨 패스 로울러(13)를 통하여 코일(14)로서 권취하고 있다.

#### [실예 2]

전해 Cu 분말(평균입경 15~60 $\mu$ m) 80 중량부와 수지제의 승화성 미소물(입경 15~20 $\mu$ ) 20 중량부를 혼합하여 압연 로울러(150)의 표면에 직접 산포하고, 하중 8톤으로 압연하여 금속 시이트상으로 하였다. 이것을 반송 벨트(2) 위에서 미송하여 탈매로(23)내에서 대기 분위기중에서 500℃에서 탈매하여 승화성 미소물을 제거하였다. 그후, 소결로(4)내에서 비산화 분위기중에서 950℃에서 30초 동안 소결하였다. 이어시 냉각로(5)에서 냉각한 후 반송 벨트(2)로부터 분리하여 스킨 패스 로울러(13)에서 하중 8톤으로 조질압연을 하여 코일로서 권취하였다. 제조된 금속 시이트는 판두께가 17 $\mu$ m, 빈구멍율(空孔率)이 24.1%, 중량비 115g/m<sup>2</sup>이고, 인장력이 1.67kgf/20mm이었다.

도 19는 제6 실시형태를 나타내는데, 스킨 패스 로울러(13)를 통과하기 전에 앞공정에서 제조된 금속 시이트(10)를 리이드부 부어 로울러(20A)와 (20B) 사이에 통과시키고 있다. 이를 리이드부 부어 로울러(20A)와

(708)에는 길이방향의 양단 및 중앙부에 소정 간격을 두고 상하 대향시킨 위치에서凸부(71)를 형성하고 있다. 따라서 이 리이드부 부어 로울러(70A)와 (708)의 사이를 통과한 금속 시이트(10)는凸부(71)에 의하여 상하 양면으로부터 압입되는 부분은 미세한 빈구멍이 찌부러져 금속 무구상으로 된다. 이 금속 무구부가 리이드부(72)로 되며 전지 전극용 기판으로서 금속 시이트(10)가 사용되었을 경우에 집전(集電) 기능을 하는 리이드부로 된다.

그리고 본 발명의 금속 시이트의 제조방법은 상기한 각 실시형태에 한정되지 않고 제조한 다공상의 금속 시이트를 지지 시이트로 사용하고, 이 지지 시이트 위에 금속분말을 산포하여 반복하여 사용함으로써 소량의 판두께 및 강도를 가진 다공상의 금속 시이트로 하여도 좋다.

또한, 압연 로울러에 의한 압하율을 크게 하여 미세한 빈구멍을 자지지 아니한 무구상으로 하여도 좋다.

도 20 및 도 21은 제7실시형태를 나타낸다. 이 제7실시형태는 상기 도 10에 나온 제1실시형태의 방법으로 형성하여 코일로 권취한 금속 시이트(10)를 코일(14)로부터 풀어내어 연속으로 반송하고, 바늘부착 로울러(100A, 100B)의 사이를 통하여 반송하여 바늘(101)로 양측으로부터 바늘구멍(110)을 금속 시이트(10)에 뚫은 후 다시 연속하여 반송하고, 활물질, 예컨대 수소흡장 합금분말을 주성분으로 하는 활물질을 공급하여 연속적으로 전극을 형성하고 있다.

즉, 도 20에 나온 바와 같이 제1실시형태와 마찬가지로 공정에서 스킨 패스 로울러(13)를 통하여 조절압연을 하여 금속 시이트(10)를 작성하고, 일단 코일(14)로서 권취하고 있다. 이 코일(14)로부터 풀어낸 금속 시이트(10)를 연속적으로 반송하여 수직방향으로 안내하여 바늘부착 로울러(100A, 100B)의 사이를 통하여 반송하여 바늘(101)로 양측으로부터 바늘구멍(110)을 금속 시이트(10)에 뚫고 있다. 그후, 금속 시이트(10)의 양측의 로울러(80A)와 (80B)의 외측에 배치한 호퍼(81)로부터 그 내부에 저장되어 있는 활물질의 분말(예컨대, 수소흡장 합금분말과 Ni 분말과의 혼합분말)(82)을 금속 시이트(10)의 양측과 로울러(80A)와 (80B)의 사이에 공급하고 있다.

상기 공급된 혼합분말(82)은 로울러(80A)와 (80B)에 의한 압입력으로 금속 시이트(10)의 바늘구멍(110)에 충전되고 아울러 금속 시이트(10)의 양면에 바늘(11)로 유지되어 소요 두께의 활물질층(예컨대, 수소흡장 합금 전극)(85A, 85B)을 형성한다.

이어서 소결로(86)를 삽통시켜 비산화 분위기내에서 소결하고, 그후, 냉각로(87)를 통과시켜 냉각한다. 최후로 스킨 패스 로울러(88)를 통하여 소요 하중으로 조절압연한다. 이와 같이 하여 형성한 도 21에 나온 전극(예컨대, 수소흡장 합금 전극)(90)을 연속적으로 코일(91)로서 권취하고 있다.

### [실예 3]

스킨 패스 로울러(13)에서 압연하여 형성된 Ni 금속 시이트(10)는 판두께 25 $\mu$ m, 폭 100mm이다. 이 금속 시이트(10)를 바늘부착 로울러(100A, 100B)의 바늘(101)의 크기를 직경 0.7mm로 하고, 0.2mm 피치로 하여 구멍을 뚫어 0.6mm의 높이의 바늘을 설치하였다. 바늘을 찔러 바늘구멍을 형성한 상태에서 금속 시이트(10)의 개공율은 54.8%(평면)이었다. 이 금속 시이트(10)에 공급하는 혼합분말(82)은 구상(球狀)으로서 입경이 60~80 $\mu$ m의 AB형의 수소흡장 합금 분말을 18 중량부, 평균입경 2.5 $\mu$ m의 Ni 분말을 2 중량부를 혼합하였다. 이 혼합분말을 금속 시이트(10)의 양면에 한쪽면마다 900g/m<sup>2</sup>(90g/m)되도록 공급하고 150mm $\phi$ 의 로울러(80A, 80B)에서 하중 5톤으로 가압하고 라인 스피드 1m/min로 하여 압연을 하였다. 그후, 소결로(86)에서 비산화 분위기중에서 950℃에서 2분간 소결하고, 최후로 스킨 패스 로울러(88)에서 하중 5톤으로 조절압연하여 판두께 0.3mm의 수소흡장 합금 전극(90)을 작성하였다.

제조된 수소흡장 합금 전극(90)은 공급하는 수소흡장 합금분말과 Ni 분말의 혼합분말에 결합제(바인더)를 첨가하여 있지 않았으나 금속 시이트에는 바늘 구멍(110)이 0.2mm 피치로 미세하게 형성되어 있음과 아울러 이 바늘구멍(110)에는 0.6mm 높이의 바늘(111)이 양측면에 돌출하여 있으므로 상기 혼합분말이 견고하게 금속 시이트(10)에 유지되어 있었다.

상기와 같이 제조한 수소흡장 합금 전극(90)은 결합제(바인더)를 첨가하여 있지 않으므로 결합제(바인더)에 의하여 전류의 흐름은 저해되지 않고, 또한 종래 도전체로서 사용되고 있는 카본 대신에 Ni 분말을 첨가하고 있으므로 집전성(集電性)이 낮은 전극으로 되었다.

도 22 및 도 23은 제8실시형태를 나타낸다. 이 제8실시형태는 상기 도 9에 나온 제3실시형태의 방법으로 형성하는 큰 빈구멍(C2)과 미세한 빈구멍(C1)을 가진 금속 시이트(10)에 연속하여 수소흡장 합금분말과 Ni 분말을 혼합한 활물질을 공급하여 연속적으로 수소흡장 합금 전극을 형성하고 있다.

즉, 도 22에 나온 바와 같이 스킨 패스 로울러(13)를 통하여 조절압연을 하여 금속 시이트(10)를 작성하고 코일로 권취하지 않고 이 금속 시이트(10)를 연속적으로 반송하여 수직방향으로 안내하고, 금속 시이트(10)의 양측의 로울러(80A)와 (80B)의 외측에 배치한 호퍼(81)로부터 그 내부에 저장되어 있는 수소흡장 합금 분말과 Ni 분말의 혼합분말(82)을 금속 시이트(10)의 양측과 로울러(80A)와 (80B)의 사이에 공급한다. 이 공급된 혼합분말(82)은 로울러(80A)와 (80B)에 의한 압입력으로 금속 시이트(10)의 바늘구멍(C1, C2)에 충전되고 동시에 금속 시이트(10)의 양면에 고착되어 소요 두께의 수소흡장 합금(85A, 85B)을 형성한다. 이어서 소결로(86)를 삽통시켜 비산화 분위기 속에서 소결한 후 냉각로(87)를 통하여 냉각한다. 최후로 스킨 패스 로울러(88)를 통하여 소요 하중에서 조절압연한다. 이와 같이 하여 형성한 수소흡장 합금전극(90)(도 21에 나와 있음)을 연속적으로 코일(91)로 하여 권취하고 있다.

### [실예 4]

스킨 패스 로울러(13)에서 압연하여 형성된 Ni 금속 시이트(10)는 큰 빈구멍(C2)의 구멍직경을 1.6mm, 빈구멍율(空孔率) 47.0%, 판두께 25 $\mu$ m이다. 이 금속 시이트(10)에 공급하는 혼합분말(82)은 60~80 $\mu$ m의 AB형의 수소흡장 합금 분말을 18 중량부, 평균입경 2.5 $\mu$ m의 Ni 분말을 2 중량부를 혼합하였다. 이 혼합분말을 금속 시이트(10)의 양면에 한쪽면마다 540g/m<sup>2</sup>되도록 공급하고 150mm $\phi$ 의 로울러(80A, 80B)에서 하중 5톤으로 가압하고 라인 스피드 1m/min로 하여 압연을 하였다. 그후, 소결로(86)에서 비산화 분위기중에서

950°C에서 2분간 소결하고, 최후로 스킨 패스 로울러(88)에서 하중 5톤으로 압연하여 판두께 0.18mm의 수소흡장 합금 전극(90)을 작성하였다.

상기와 같이 제조한 수소흡장 합금 전극(90)은 결합제(바인더)를 첨가하여 있지 않으므로 결합제(바인더)에 의하여 전류의 흐름은 저해되지 않고, 또한 종래 도전체로서 사용되고 있는 카본 대신에 Ni 분말을 첨가하고 있으므로 집전성이 높은 전극으로 된다.

상기 금속 시이트의 제조후 수소흡장 합금 전극 등의 전극을 연속적으로 제조하는 방법은 상기 방법에 한정되지 않는다. 즉, 상기 제2, 제4, 제5, 제6의 실시형태의 방법의 후에 제7실시형태와 마찬가지로 코일로부터 다시 감아 금속 시이트를 반송하여 활물질을 충전함으로써, 혹은 제8실시형태와 마찬가지로 코일로 감지 않고 연속적으로 반송하여 활물질을 충전함으로써 전극을 연속적으로 제조할 수가 있다. 그리고 수소흡장 합금 분말에 Ni 분말 대신에 다른 천이금속, 예컨대, Cu 분말을 혼합해도 좋고, 혹은 Ni분말과 Cu 분말 등의 천이금속의 양쪽을 수소흡장 합금 분말에 혼합해도 좋다. 더욱이 수소흡장 합금 분말만을 단체(單體)로서 사용해도 좋고, 또한 천이금속도 분말형상에 한정되지 않는다.

예컨대 도 12에 나온 제4실시형태의 숭화성 미소물을 혼합분말과 혼합하여 반송 벨트에 공급하고, 그후, 숭화성 미소물을 태워 날려버려 빈구멍을 형성한 금속 시이트(10)에 대하여 수소흡장 합금분말을 공급하여 수소흡장 합금 전극을 연속하여 제조할 수가 있다.

#### [실험예 5]

도 12에 나온 제4실시형태의 방법에 의하여 판두께 25 $\mu$ m, 빈구멍율(空孔率) 35%의 Ni 금속 시이트(10)를 작성하였다. 여기에 실험예 4와 마찬가지로의 수소흡장 합금분말을 금속 시이트의 양면으로부터 공급하여 하중 5톤으로 가압하고, 그후, 소결로에서 비산화 분위기중에서 950°C에서 2분간 소결하고, 최후로 스킨 패스 로울러에서 조절압연하여 판두께 0.18mm의 수소흡장 합금 전극을 작성하였다.

상기와 같이 작성한 수소흡장 합금 전극은 금속 시이트에 숭화성 미소물에 의한 빈구멍과 금속분말 사이의 미세한 빈구멍을 가지고 있으므로 이들 빈구멍에 수소흡장 합금 분말이 충전되고, 또한 금속 시이트의 양쪽 표면에는 수소흡장 합금 분말층의 두께가 얇음과 아울러 소결 및 스킨 패스 로울러에 의한 가압에서 확실하게 고정되어 있었다.

상기와 같이 금속 시이트에 수소흡장 합금 분말을 공급하여 금속 시이트의 빈구멍 및 양쪽 표면에 수소흡장 합금 분말을 충전한후, 도 24에 나온 바와 같이 양쪽의 수소흡장 합금층(85A, 85B)의 표면에 Ni 분말 등의 천이금속 분말을 공급하여 천이금속층(95)을 형성해도 좋다. 이와 같이 천이금속층(95)을 형성하면 수소흡장 합금 분말의 유지력을 더욱 높일 수가 있다.

또한, 수소흡장 합금층(85A, 85B)의 표면에 공급하는 금속은 Ni 분말에 한정되지 않고, Cu 분말 등의 천이금속 혹은 Ni 분말과 Cu 분말 등의 천이금속의 혼합분말이어도 좋다. 더욱이 수소흡장 합금층은 다공상의 금속 시이트의 양면이 아니라 한쪽면에만 형성해도 좋다.

#### [실험예 6]

상기 실험예 2에서 얻어진 다공상의 Cu 금속 시이트(판두께 17 $\mu$ m, 빈구멍율 24.1%)를 연속적으로 반송하여 그 양면에 메소페이즈 혹은 100 중량부와 스티렌 부타디엔 고무 5 중량부의 혼합물을 카르복시메틸셀룰로오스 수용액에 현탁시킨 페이스트상 활물질을 도착하고, 건조, 압연하여 판두께 0.2mm의 전극을 형성하였다.

상기 실험예 6에 기재한 바와 같이 수소흡장 합금 전극 뿐만 아니라 리튬 2차 전지의 부극용으로서 사용되는 전극도 전극기판이 되는 금속 다공성 시이트를 형성한 후에, 일단 코일로 권취한 다음에 다시 감아 연속하여, 혹은 코일로서 권취하지 않고 다공상의 금속 시이트를 연속 반송하여 활물질을 공급하여 전극을 작성할 수도 있다.

#### 발명의 효과

이상 설명한 바로부터 명백한 바와 같이 본 발명에 의하면 금속분말을 순환구동 장치의 반송 벨트위, 혹은 이 반송 벨트 위에 얹히는 지지 시이트 위에 치밀하게 적층 산포하고, 이 상태에서 금속분말을 압연 로울러에 의하여 소요의 하중으로 압연하여 인접한 금속분말 사이의 미소한 빈구멍을 남기고, 이 상태에서 소결로를 통해 소결하므로 상기 압연 로울러에 의하여 고착된 부분이 용해에 의해 결합되고, 고착되어 있지 않고 틈새가 생긴 부분은 미세한 빈구멍으로서 남는다. 따라서 미세한 빈구멍을 다수 가진 금속 시이트를 연속적으로 형성할 수가 있다. 물론, 압연 로울러에 의한 하중을 크게 하여 미세한 빈구멍을 가지지 않은 무공상의 금속 시이트도 용이하게 얻을 수가 있다.

더욱이 지지 시이트로서 구멍불린 시이트를 사용하면, 구멍의 부분이 관통한 빈구멍으로 되어, 금속분말 사이의 틈새의 미세한 빈구멍과 관통한 비교적 큰 빈구멍을 가진 금속 시이트를 연속적으로 형성할 수가 있다.

더욱이 숭화성 미소물을 금속분말과 혼합하여 반송 벨트 혹은 지지 시이트에 산포하고, 이 숭화성 미소물과 금속분말의 혼합물을 압연 로울러에 의하여 소요의 압하중으로 압연하고, 그후, 탈매하면 숭화성 미소물이 숭화한후에 빈구멍을 형성할 수 있으므로 3차원 형상으로 숭화성 미소물의 크기에 따른 소요의 크기의 빈구멍을 형성할 수가 있다. 따라서 금속 분말 사이의 미소한 빈구멍과 상기 숭화성 미소물에 의한 비교적 큰 빈구멍을 가진 금속 시이트, 더욱이 상기 구멍불린 시이트를 사용하면 관통한 빈구멍도 함유한 다양한 빈구멍을 가진 금속 시이트를 연속적으로 제조할 수가 있다.

상기한 바와 같이 미세한 빈구멍, 관통한 빈구멍, 3차원상의 빈구멍을 단독으로, 혹은 조합하여 형성할 수가 있으므로 전지의 종류에 대응한 적절한 금속 시이트로 된 전극기판을 제공할 수가 있다. 즉, 니켈-수소 전지, 니켈-카드뮴 전지, 리튬 1차 전지, 리튬 2차 전지, 알칼리 연료전지, 연료전지, 자동차용 배터리의 전극기판으로서 적절하게 사용할 수가 있다.

더욱이 압연 로울러의 표면에 금속분말 혹은 금속분말과 숭화성 미소물을 산포하더라도 압연 로울러의 회전으로 인해 상기 금속분말, 혹은 혼합물을 소요의 압력으로 압연할 수 있고 소요의 미세한 빈구멍을 가진 금속 시이트를 형성할 수가 있다. 그리고 숭화성 미소물을 혼합할 경우에는, 그후, 탈배하면 숭화성 미소물이 연소되어 날라가 버린후에 빈구멍을 형성할 수 있다. 따라서 용이하게 임의의 형상 및 큰 빈구멍을 가진 금속 시이트를 제조할 수가 있다.

또한, 금속분말로부터 금속 다공성 시이트를 연속적으로 제조한후, 이 금속 시이트에 수소불화합금 분말 등의 활물질의 분말을 공급함으로써 수소불화합금 전극 등의 전지용 전극을 연속적으로 제조할 수가 있다. 이와 같이 금속 시이트의 제조와 이 금속 시이트를 기반으로 한 전지를 일괄적으로 제조할 수 있으므로 전극의 생산성을 비약적으로 높일 수가 있다.

더욱이 본 발명의 전지전극에서는 분말로 된 활물질에 결합제(바인더)를 첨가하고 있지 않으므로, 그 만큼 활물질의 양을 증가시킬 수가 있고, 집전성을 향상시킬 수가 있다. 구체적으로는 종래 첨가하고 있던 결합제(바인더)의 양에 상당하며 활물질의 양을 증가시킬 수 있고, 이 증가량은 약 7% 정도이다. 더욱이 종래, 도전재로서 사용되고 있던 카본 등의 대신에 Ni 분말이나 Cu 분말 등의 천이금속을 첨가하면 집전성을 더욱 높일 수 있고 전지성능을 5~10% 향상시킬 수가 있다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

금속분말을 연속적으로 반송되는 반송 벨트 위에 산포하고, 이 금속분말이 산포된 반송 벨트를 압연 로울러를 통과시켜 이 반송 벨트 위의 상기 금속분말을 소요의 압력으로 압연하여 인접한 금속분말끼리의 접촉면적을 제어하고, 이 압연후에 소결로를 통하여 금속분말끼리의 접촉부를 용착하여 금속 시이트를 형성하고 있음을 특징으로 하는 금속 시이트의 제조방법.

### 청구항 2

지지 시이트를 연속적으로 반송시켜 이 지지 시이트 위에 금속분말을 산포하고, 이 금속분말이 산포된 지지 시이트를 반송 벨트 위에서 미송하여 이 반송 벨트와 함께 압연 로울러를 통하여 이 지지 시이트 위의 상기 금속분말을 소요의 압력으로 압연하여 인접한 금속분말끼리의 접촉면적을 제어하고, 이 압연후에 소결로를 통하여 금속분말끼리의 접촉부를 용착하여 금속 시이트를 형성하고 있음을 특징으로 하는 금속 시이트의 제조방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 압연 로울러에 의한 압하력을 적게 하여 이 압연 로울러에 의하여 압연되는 금속분말끼리의 사이에 미세한 틈새를 남기고, 이 미세한 틈새를 빈구멍으로 하여 다공성으로 하고 있는 금속 시이트의 제조방법.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항중의 어느 한 항에 있어서, 가열에 의해 타서 날라가 버리는 숭화성 미소물을 상기 금속분말과 함께 혼합하고, 혹은 금속분말의 산포전에 상기 반송 벨트위 혹은 지지 시이트 위에 산포하고, 이 반송 벨트위 혹은 지지 시이트 위에 산포된 숭화성 미소물과 금속분말의 혼합물을 상기 압연 로울러에 의하여 압연하고, 이 압연후에 탈배로에서 상기 숭화성 미소물을 태워 날려버림으로써 이 숭화성 미소물이 타서 날려버린후에 형성되는 빈구멍을 가진 다공성 시이트로 하고 있는 금속 시이트의 제조방법.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항중의 어느 한 항에 있어서, 상기 반송 벨트는 벨트 컨베이어식의 순환구동 장치의 금속 무구(無垢) 시이트, 금속 다공 시이트를 포함한 무기재 시이트의 단체(單體) 혹은 이들 시이트의 적층체로 된 금속 시이트의 제조방법.

### 청구항 6

제2항 내지 제5항중의 어느 한 항에 있어서, 상기 지지 시이트는 무구상 수지 시이트, 3차원 망상 수지 시이트, 다공성 섬유상 수지 시이트를 포함한 유기재 시이트, 금속 무구 시이트, 금속 다공 시이트를 포함한 무기재 시이트의 단체 혹은, 이들 시이트의 적층체로 된 금속 시이트의 제조방법.

### 청구항 7

제2항 내지 제6항중의 어느 한 항에 있어서, 상기 지지 시이트를 탈배로를 설치하여 태워 날려버리고 있는 금속 시이트의 제조방법.

### 청구항 8

제5항 내지 제7항중의 어느 한 항에 있어서, 상기 반송 벨트 및 지지 시이트로서 다공 시이트를 사용할 경우, 이 구멍의 형상이 원형, 마름모형, 다각형, 타원형상인 금속 시이트의 제조방법.

### 청구항 9

금속분말을 연속적으로 회전하는 한쌍의 압연 로울러의 표면에 산포하여 압연 로울러 사이를 통과시켜 상기 금속분말을 소요 압력으로 압연하여 인접한 금속분말끼리의 접촉면적을 제어하여 금속 시이트로 하고, 이 금속 시이트를 소결로를 통하여 소결하고 있는 것을 특징으로 하는 금속 시이트의 제조방법.

### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 압연 로울러에 의한 압하력을 적게 하여 이 압연 로울러에 의하여 압연되는 금속분말끼리의 사이에 미세한 틈새를 남기고, 이 미세한 틈새를 빈구멍으로 하여 다공성 시이트로 하고 있는 금속 시이트의 제조방법.

#### 청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 금속분말과 함께 숭화성 미소물을 상기 압연 로울러의 표면에 산포하고 압연 로울러로 압연하여 금속 시이트상으로 한후에 탈매·소결로를 통하여 상기 숭화성 미소물을 태워 날려버림으로써 이 숭화성 미소물이 타서 날려져버린후에 형성되는 빈구멍을 가진 다공성 시이트로 하고 있는 금속 시이트의 제조방법.

#### 청구항 12

제9항 내지 제11항중의 어느 한 항에 있어서, 상기 금속분말이 산포되는 한쌍의 압연 로울러의 적어도 한 쪽의 표면에 축선방향의 양쪽과 중앙부와의 사이에 단차를 두고, 단차가 있는 중앙부에 금속분말을 모아 이 금속분말을 상기 한쌍의 압연 로울러에 의하여 소요 압력으로 압압하고 있는 금속 시이트의 제조방법.

#### 청구항 13

제1항 내지 제12항중의 어느 한 항에 있어서, 상기 소결로를 통한 후에 연속하여 냉각로를 통과하고 있는 금속 시이트의 제조방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 상기 압연, 소결, 냉각을 복수회 반복하고 있는 금속 시이트의 제조방법.

#### 청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 냉각후의 금속 시이트를 상기 반송 벨트 혹은 지지 시이트로부터 분리시키고 있는 금속 시이트의 제조방법.

#### 청구항 16

제1항 내지 제15항중의 어느 한 항에 있어서, 상기 소결에 의하여 형성되는 금속 시이트의 표면에 다시 금속분말을 산포하여 압연한 후에 소결하고 있는 금속 시이트의 제조방법.

#### 청구항 17

제1항 내지 제16항중의 어느 한 항에 기재된 방법으로 제조된 금속 시이트에 바늘을 찔러 바늘구멍을 형성하고 있는 금속 시이트의 제조방법.

#### 청구항 18

제17항에 있어서, 상기 금속 시이트를 반송하면서 한쌍의 바늘부착 로울러의 사이를 통과시켜 바늘구멍을 형성하고 있는 금속 시이트의 제조방법.

#### 청구항 19

제1항 내지 제18항중의 어느 한 항에 기재된 방법으로 제조된 금속 시이트.

#### 청구항 20

제19항에 있어서, 상기 숭화성 미소를 혹은/및 반송 벨트 및 지지 시이트로서 다공 시이트를 사용하여 형성된 구멍을 가진 금속 시이트는 편형상, 망상, 허니컴상, 라스상, 격자상, 익스텐디드상, 스크린상, 레이스상으로 하고 있는 금속 시이트.

#### 청구항 21

제19항 또는 제20항에 있어서, 상기 금속 시이트는 빈구멍이 형성되어 있지 아니한 리이드부를 일정 간격을 두고 구비하고 있는 금속 시이트.

#### 청구항 22

제19항 내지 제21항중의 어느 한 항에 기재된 금속 시이트로 된 전지 전극용 기판.

#### 청구항 23

제22항의 전지 전극용 기판의 빈구멍에 활물질층을 충전하고 있음과 아울러 이 전지 전극용 기판의 적어도 한쪽 표면에 활물질층을 형성하고 있는 전지용 전극.

#### 청구항 24

제23항에 있어서, 상기 활물질층은 결합제(바인더)를 첨가하여 있지 않은 전지용 전극.

#### 청구항 25

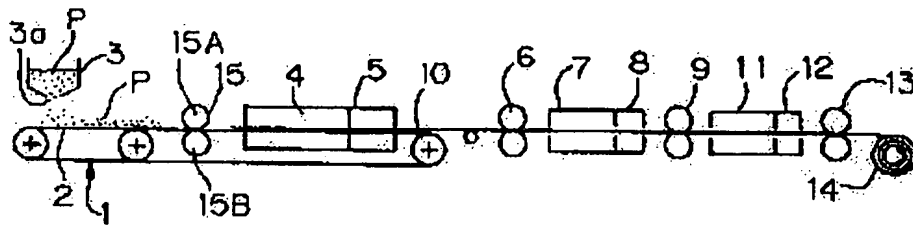
제23항 또는 제24항에 있어서, 상기 활물질은 수소흡장 합금 분말을 주성분으로 하는 전지용 전극.

#### 청구항 26

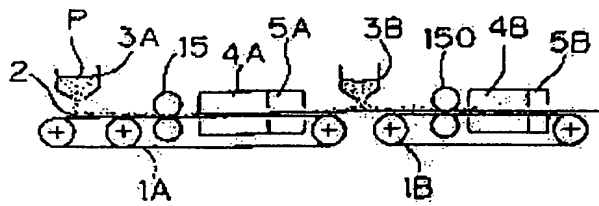
제25항에 있어서, 상기 활물질은 수소흡장 합금 분말 단체, 혹은 이 수소흡장 합금 분말에 전이금속을 혼



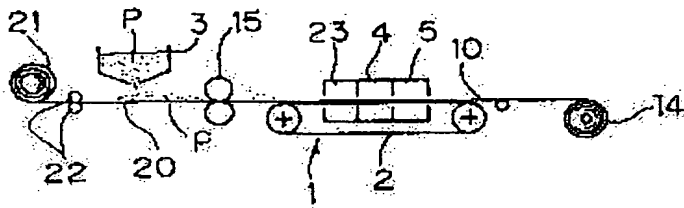
도 5



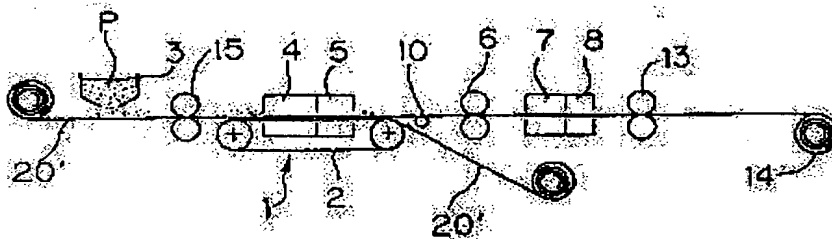
도 6



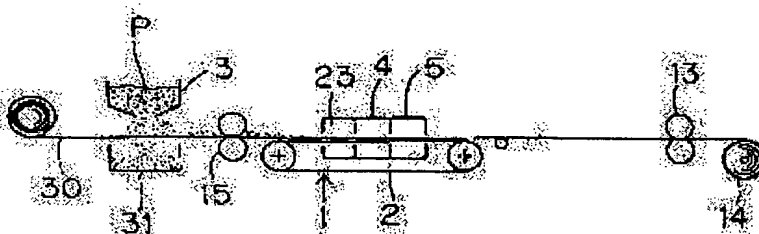
도 7



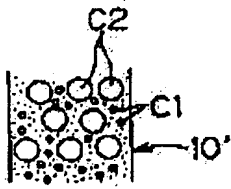
도 8



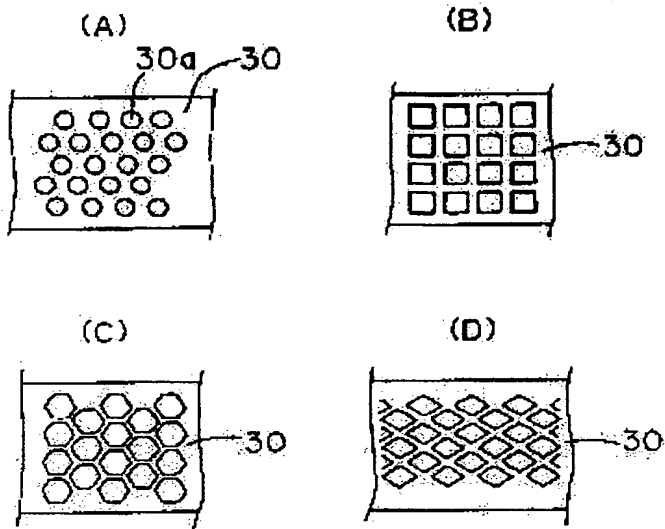
도 9



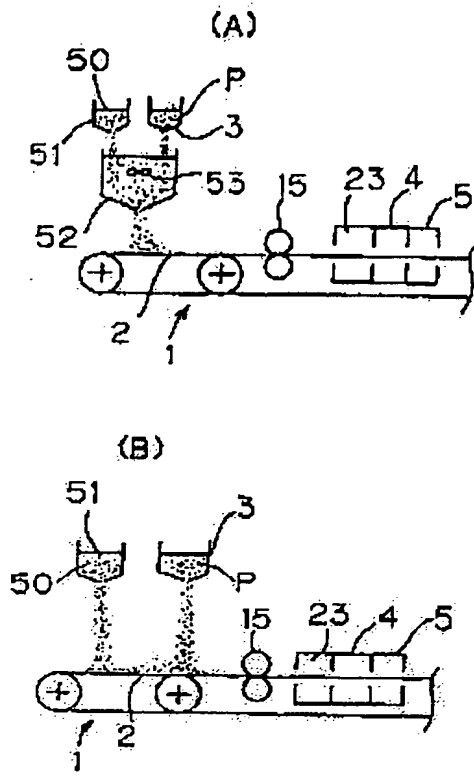
도면 10



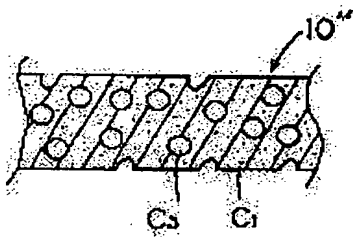
도면 11



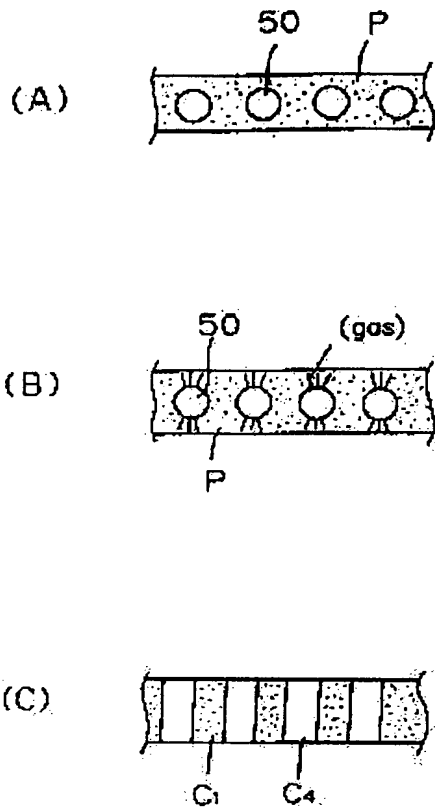
도면 12



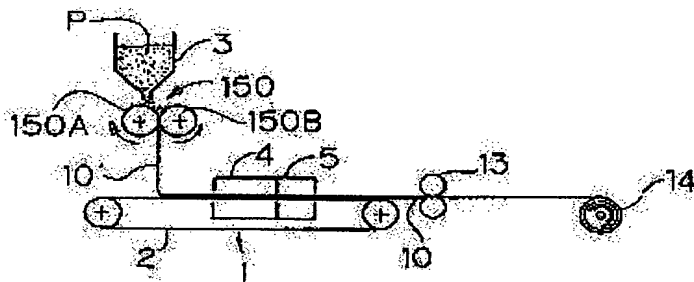
도면 13



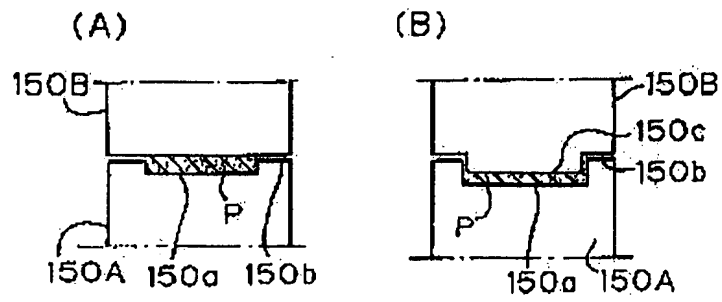
도면 14



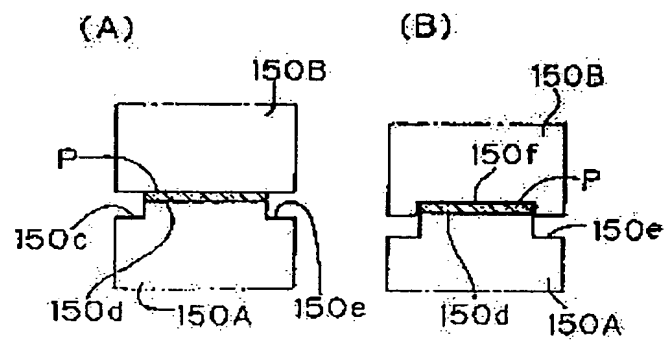
도면 15



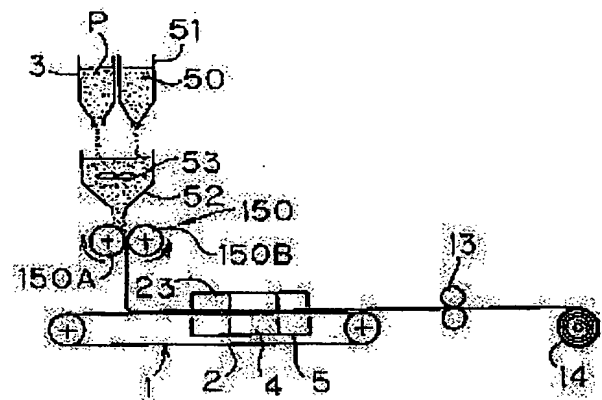
**도표 10**



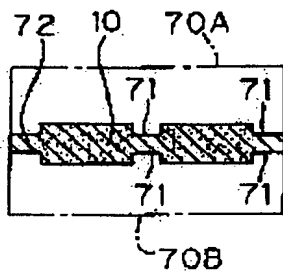
**도표 17**



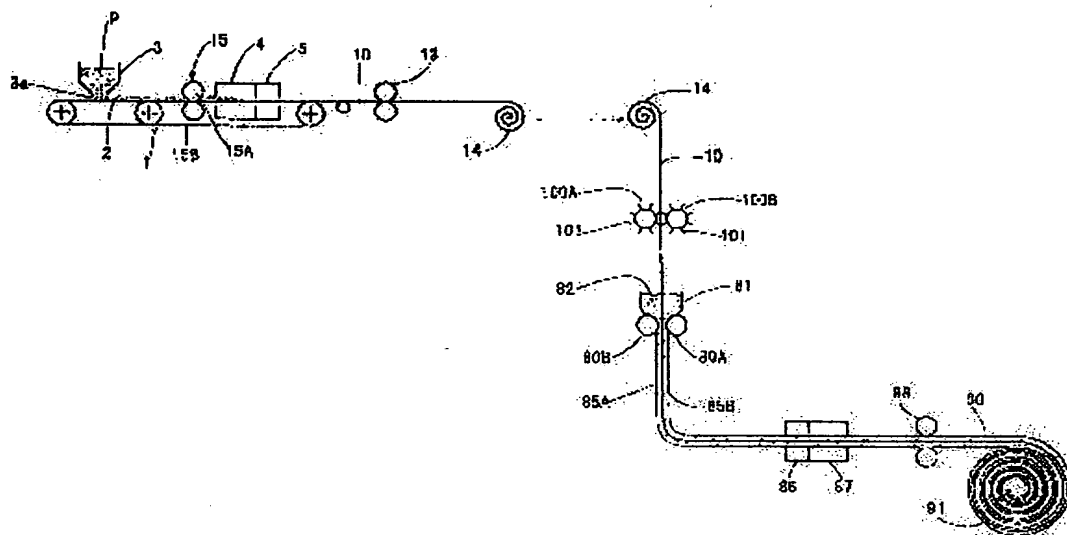
**DP18**



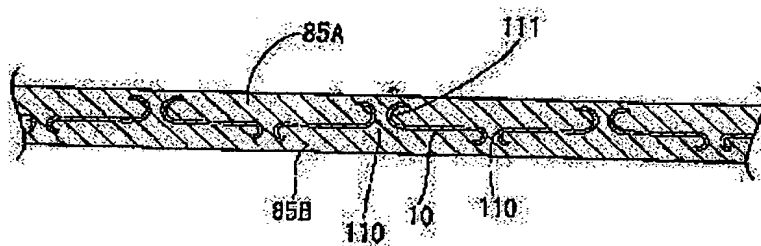
도면 19



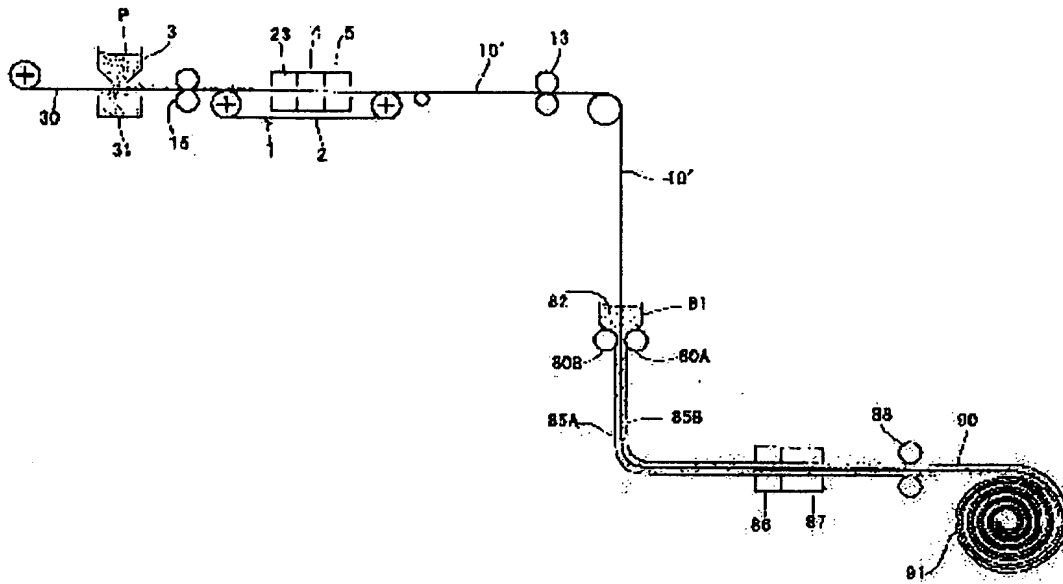
도면 20



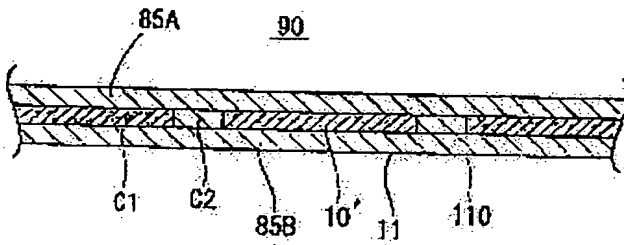
도면 21



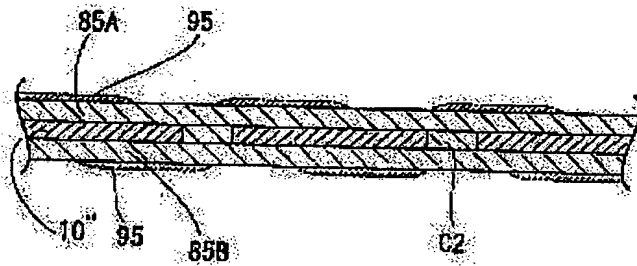
도 22



도 23



도 24



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**